

А. М. ЯМПОЛЬСКИЙ

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
ДЛЯ МАСТЕРОВ И РАБОЧИХ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1952 ЛЕНИНГРАД

В книге приведены основные понятия по химии, электротехнике и электрохимии, необходимые для понимания процессов гальванотехники.

Описаны составы и режим работы различных гальванических покрытий с указанием требуемого оборудования, материалов и технологических особенностей каждого процесса.

Книга предназначена в качестве практического пособия для мастеров и квалифицированных рабочих цехов защитных покрытий.

Рецензент *В. А. Ильин*

Редактор инж. *Л. Я. Богорад*

ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ МАШГИЗА

Редакция литературы по технологии машиностроения

Главный редактор Ленмашгиза инж. *С. А. Большаков*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Работами русского академика Б. С. Якоби (1801—1874 гг.) было положено начало одной из наиболее известных отраслей прикладной электрохимии — гальванотехники.

В 1838 г. в Петербурге, в Российской Академии наук, Б. С. Якоби сделал сообщение о своем открытии и представил образцы своих работ. Открытие талантливого ученого было высоко оценено Академией наук и русским техническим обществом и получило сразу же широкое практическое применение.

Дальнейшие работы в области гальванотехники производились академиком Ленцем, Федоровым (1867 г.), Клейном (1869 г.), Симоненко (1878 г.) и др. Эти работы послужили основой промышленной электрохимии и электрометаллургии. Зародившись в нашей стране, гальванотехника постепенно получила развитие и в других странах и в настоящее время является научно обоснованным разделом прикладной электрохимии.

После Великой Октябрьской социалистической революции индустриализация нашей страны способствовала превращению поточустарных гальванических мастерских в мощные механизированные гальванические цехи.

В помощь полагавшемуся ранее на свой практический опыт мастеру пришло автоматизированное оборудование, детальные карты технологических процессов, контрольная и измерительная аппаратура, анализы рабочих растворов. В производстве начали применять высококачественные соли и аноды, для разработки составов ванн и режимов работы пришли на помощь теоретические знания и исследовательские работы, цехи начали строить

по специальным проектам, учитывающим весь арсенал современной советской электрохимии.

Всей стране широко известны имена наших ученых — В. А. Кистяковского, Г. В. Акимова, Н. А. Изгарышева, П. П. Федотьева, Ю. В. Баймакова, Н. П. Федотьева, Н. Т. Кудрявцева, В. И. Лайнера и многих других, внесших свой вклад в дело развития отечественной гальванотехники.

Только хорошо понимая сущность процессов при гальванических покрытиях, зная современную технику выполнения отдельных операций, работники гальванических цехов могут полностью реализовать свою творческую инициативу в деле совершенствования технологических процессов для повышения производительности труда, экономии дефицитных материалов и повышения качества продукции.

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИНАХ И ОБОРУДОВАНИИ

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О ХИМИЧЕСКИХ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИНАХ

Для составления электролитов, их корректировки, для понимания аналитических величин, определяемых лабораторией при химическом анализе электролитов, необходимо понимание основных химических, электротехнических и электрохимических терминов, применяемых в современной гальванотехнике. Объяснение этих терминов и понятий приведено ниже.

Молекулой вещества называется наименьшая частица вещества, сохраняющая все его характерные свойства.

Молекулы вещества состоят из элементарных частиц-атомов, отличных по своим свойствам от молекулы. Так, молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода.

Атомным весом называется относительный вес одного атома какого-либо элемента, выраженный в кислородных единицах, причем за кислородную единицу принята $\frac{1}{16}$ веса одного атома кислорода. Атомный вес показывает во сколько раз атом данного элемента тяжелее одной кислородной единицы. Соответственно и молекулярным весом вещества называется вес его молекулы, выраженный в кислородных единицах. Так, например, молекулярный вес воды равен $2 + 16 = 18$.

Атомные веса важнейших химических элементов приведены в табл. 1.

Валентностью называется способность элементов вступать в химическое соединение только с определенным количеством атомов других элементов. Валентность водорода условно принята равной единице, а валентность остальных элементов

определена количественно по отношению к водороду, или по отношению к элементам, дающим с водородом химические соединения. Так, например, валентность кислорода равна 2, а валентность алюминия равна 3.

Таблица 1

Таблица атомных весов элементов

Элемент	Формула	Атомный вес	Элемент	Формула	Атомный вес
Азот	N	14,0	Марганец . . .	Mn	54,9
Алюминий . . .	Al	27,0	Медь	Cu	63,7
Барий	Ba	137,4	Мышьяк	As	75,0
Бор	B	10,8	Натрий	Na	23,0
Бром	Br	79,9	Никель	Ni	58,7
Висмут	Bi	209,0	Олово	Sn	118,7
Водород	H	1,0	Палладий . . .	Pd	106,7
Вольфрам . . .	W	184,0	Платина	Pt	195,2
Железо	Fe	55,8	Ртуть	Hg	200,6
Золото	Au	197,2	Свинец	Pb	207,2
Индий	In	114,8	Сера	S	32,1
Иод	I	126,9	Серебро	Ag	107,9
Кадмий	Cd	112,4	Сурьма	Sb	121,8
Калий	K	39,1	Углерод	C	12,0
Кальций	Ca	40,1	Фосфор	P	31,0
Кислород	O	16,0	Фтор	F	19,0
Кобальт	Co	59,0	Хлор	Cl	35,5
Кремний	Si	28,1	Хром	Cr	52,0
Магний	Mg	24,3	Цинк	Zn	65,4

Грамм-атомом элемента называется атомный вес элемента, выраженный в граммах. Так, грамм-атом серебра равен 107,9 г.

Грамм-молекулой называется молекулярный вес вещества, выраженный в граммах. Например, грамм-молекула воды равна 18 г.

Грамм-эквивалентом вещества называется количество вещества, полученное от деления численного значения его грамм-молекулы на валентность, выраженное в граммах. Например, грамм-эквивалент серной кислоты равен $98:2 = 49$ г.

Нормальным раствором называется раствор, содержащий 1 грамм-эквивалент растворенного вещества в 1 л.

Соответственно, децинормальным называется раствор, содержащий 0,1 грамм-эквивалента в одном литре. Так, децинормальный раствор едкого натрия содержит 4 г NaOH в 1 л.

Составление и определение концентрации растворов в грамм-эквивалентах применяют лишь при лабораторных анализах. Концентрацию растворов и электролитов, применяемых в гальванических цехах, обозначают в граммах на 1 л (г/л).

Растворы, способные проводить электрический ток, называются электролитами. Отдельные молекулы растворимого в электролитах вещества распадаются на положительно и отрицательно заряженные атомы, т. е. подвергаются электролитической диссоциации. Если степень диссоциации молекул велика, то такие электролиты хорошо проводят электрический ток и называются сильными электролитами.

Соответственно, при малой степени диссоциации, электролиты обладают плохой электропроводностью и называются слабыми электролитами.

При прохождении через электролиты постоянного электрического тока происходит процесс электролиза, сопровождающийся изменением состава электролитов у электродов. В этом отличие электролитов, проводников второго рода, от металлических проводников, или проводников первого рода, не изменяющихся при прохождении тока.

Включение электролита в электрическую цепь производят посредством проводников, называемых электродами. Электроды, соединенные с положительным полюсом источника тока, называются анодами, а электроды, соединенные с отрицательным полюсом, называются катодами.

Прохождение электрического тока через электролит обусловлено движением электрически заряженных атомов растворенного вещества, которые носят название ионов. Ионы, несущие положительные заряды к катодам, называются катионами, а ионы, несущие отрицательные заряды к анодам, называются анионами.

Катионы обозначают символом их атома со значком плюс или точкой, а анионы отмечают символом их атомов со штрихом вверх справа или значком минус. Количество значков равно количеству электрических зарядов и соответствует валентности данного элемента или соединения. Например: Na^+ , Ni^{++} , Cl^- , SO_4^{--} .

Кислотой называют химическое соединение, в котором единственным катионом является водород, способный замещаться полностью или частично металлом. После такого замещения образуется соль, например:



Гидраты окислов металлов называются основаниями. Например: $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Растворимые гидраты металлов называются щелочами. Например: NaOH и KOH .

Чистая вода очень слабо диссоциирует на ионы H^+ и OH^- .

Один грамм-эквивалент чистой воды содержит $\frac{1}{10^{14}}$ грамм-эквивалентов H^+ и OH^- по $\frac{1}{10^7}$ грамм-эквивалента каждого. Эту величину концентрации для водородных ионов принято записывать не в виде дроби, а посредством показателя у цифры 10 в знаменателе. Эта цифра обозначается pH и характеризует кислотность растворов. Таким образом, кислотность (pH) чистой воды обозначается цифрой 7.

При добавлении кислоты в воду концентрация водородных ионов в ней увеличивается и показатель знаменателя дроби уменьшается, т. е. pH кислых растворов меньше 7. Соответственно, при добавлении щелочи показатель pH увеличивается. Для щелочных растворов показатель pH всегда больше 7.

Химические соединения, препятствующие изменению кислотности электролитов и тем самым способствующие их устойчивости, называются буферными соединениями. Например, такими соединениями являются: борная кислота в никелевом электролите, алюминиевые квасцы в кислом электролите цинкования и др.

Силой тока называется количество электричества, протекающее через сечение проводников в течение одной секунды.

За единицу силы тока принят ампер. Ампер — это количество электричества, необходимое для осаждения 0,001118 г серебра из раствора серебряной соли в одну секунду.

Силу тока измеряют посредством амперметра, включенного в цепь электрического тока последовательно с потребителем энергии (гальваническая ванна и др.).

Ампер-секундой, или кулоном, называется единица количества электричества. Она равна количеству электричества, протекающего через проводник в 1 сек. при силе тока в 1 а.

В гальванотехнике применяют более крупную единицу количества электричества — ампер-час, который равен 3600 а-сек.

За единицу электрического сопротивления принято сопротивление столба ртути сечением в 1 мм^2 и длиной в $106,3 \text{ см}$ при температуре 0° . Эта величина называется *ом*.

Удельным сопротивлением называется сопротивление проводника сечением в 1 мм^2 и длиной 1 м .

Сопротивление всякого проводника подсчитывается по формуле

$$R = \frac{\rho \cdot l}{q},$$

где R — сопротивление проводника в *ом*;

ρ — удельное сопротивление;

l — длина проводника в *м*;

q — площадь поперечного сечения проводника в мм^2 .

За единицу напряжения принят вольт. Эта величина соответствует разности электрических потенциалов на концах проводника с сопротивлением в 1 ом при силе тока в 1 а . Разность потенциалов на концах какого-либо участка электрической цепи или, иначе, падение напряжения на этом участке измеряют вольтметром. Зажимы вольтметра соединяются с точками цепи, разность потенциалов между которыми измеряется.

Мощность постоянного электрического тока выражают в вольт-амперах или ваттах.

Единицей мощности является ватт. Ватт — это мощность тока силой в 1 а при напряжении в 1 в . Определение мощности источника тока производят путем умножения величины измеренного на его зажимах напряжения на величину развиваемой им силы тока. Так, например, мощность генератора, развивающего напряжение в 6 в , при силе тока в 200 а равна 1200 вт или $1,2 \text{ кВт}$.

Единица работы электрического тока называется джоулем или ватт-секундой. Это работа электрического тока мощностью в 1 вт в течение 1 сек . Ввиду малой величины джоуля работу электрического тока в технике измеряют в киловатт-часах. Один киловатт-час равен $3.600.000 \text{ дж}$.

Зависимость между силой тока, напряжением и сопротивлением цепи выражается законом Ома: сила тока прямо пропорциональна напряжению и обратно пропорциональна сопротивлению цепи.

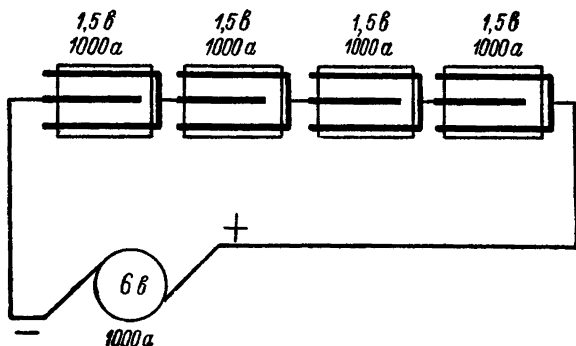
$$I = \frac{E}{R} \text{ или } E = I \cdot R \text{ или } R = \frac{E}{I},$$

где I — сила тока в *а*;

E — напряжение в *в*;

R — сопротивление в *ом*.

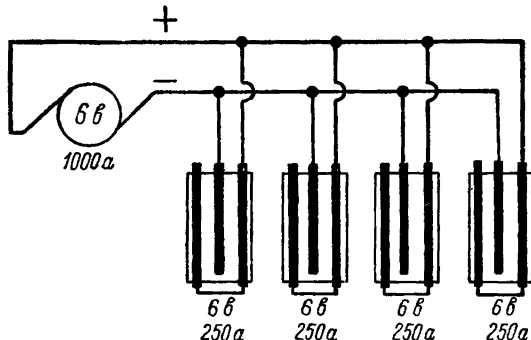
Закон Ома является одним из основных законов электротехники. Он широко используется при расчетах в гальванотехнике. Пользуясь этим законом, производят расчет реостатов,



Фиг. 1. Схема последовательного включения ванн.

силы тока и напряжения на различных участках электрической цепи при последовательном и параллельном включении, падении напряжения в шинах и др.

На фиг. 1 и 2 показано распределение тока от динамомашинны при последовательном и параллельном включении галь-



Фиг. 2. Схема параллельного включения ванн.

ванических ванн. При последовательном включении ванн (фиг. 1) сила тока динамомашинны остается неизменной для каждой из ванн, а напряжение на ваннах распределяется поровну между ваннами

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 = I(R_1 + R_2 + R_3 + R_4),$$

где E_1 , E_2 , E_3 и E_4 — напряжения на шинах ванн;

R_1 , R_2 , R_3 и R_4 — сопротивления электролитов.

При параллельном включении (фиг. 2) напряжение на ваннах остается неизменным, а сила тока динамомашины распределяется между ваннами в зависимости от их сопротивления:

$$I = I_1 + I_2 + I_3 + I_4 = E \left(\frac{1}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4} \right).$$

По закону Фарадея количество выделившегося при электролизе вещества прямо пропорционально силе тока и продолжительности электролиза, т. е. количеству электричества в *а·час*.

При пропускании одинакового количества тока, выраженного в ампер-часах, через различные электролиты, количества выделенных при электролизе веществ прямо пропорциональны их эквивалентным весам. Так, для того, чтобы выделить на катоде 1 грамм-эквивалент вещества или, соответственно, перевести в раствор 1 грамм-эквивалент анодного вещества теоретически необходимо количество электричества в 96 500 *а·сек*, или в переводе на ампер-часы 26,8 *а·час*. Следовательно, количество электричества, равное 1 *а·час*, выделяет $\frac{1 \text{ грамм-эквивалент}}{26,8}$ 2 вещества.

Эта величина называется электрохимическим эквивалентом вещества.

Теоретические числовые величины электрохимических эквивалентов, для металлов применяемых в гальванотехнике, приведены в табл. 2.

Плотностью тока называется сила тока в *а*, приходящаяся на 1 *дм*² площади электрода. Катодную плотность тока обозначают *D_к*, а анодную *D_а*.

Выход по току называется отношение количества фактически выделенного вещества к количеству вещества, которое должно было бы выделиться по закону Фарадея; выражается в процентах. Выход по току для каждой из гальванических ванн определяется практическим путем.

При погружении металла в электролит возникает разность потенциалов между металлом и электролитом, измеряемая в *в* и имеющая для каждого металла свою величину, называемую электродным потенциалом данного металла.

При сравнении электродных потенциалов различных металлов измерения этих потенциалов производят в растворах, содержащих один грамм-ион данного металла. Такие электродные потенциалы называются нормальными.

Таблица 2

Электрохимические эквиваленты некоторых металлов

Наименование металла	Тип электролита	Наименование и валентность катионов	Атомный вес катионов	Эквивалентный вес	Электрохимический эквивалент в г/а-час
Медь . . .	Цианистый	Cu^+	63,7	63,7	2,372
Медь . .	Кислый	Cu^{++}	63,7	31,8	1,186
Никель .	"	Ni^{++}	58,7	29,3	1,095
Хром . . .	"	Cr^{+++++}	52,0	8,67	0,323
Железо . .	"	Fe^{++}	55,8	27,9	1,042
Цинк . . .	Цианистый и кислый	Zn^{++}	65,4	32,7	1,220
Кадмий . .	Цианистый и кислый	Cd^{++}	112,4	56,2	2,097
Олово . .	Щелочной	Sn^{++++}	118,7	29,7	1,108
Олово . .	Кислый	Sn^{++}	118,7	59,4	2,216
Свинец . .	"	Pb^{++}	207,2	103,6	3,865
Серебро .	Цианистый	Ag^+	107,6	107,9	4,025
Золото . .	"	Au^+	197,2	197,2	7,357
Золото .	Кислый	Au^{+++}	197,2	65,7	2,453
Индий .	Цианистый и кислый	Zn^{+++}	114,8	38,25	1,427
Платина .	Кислый	Pt^{++++}	195,2	48,8	1,821

При измерении электродных потенциалов за нуль принят потенциал нормального водородного электрода.

При расположении металлов в порядке возрастания их нормальных электродных потенциалов металлы образуют электрохимический ряд напряжений (см. табл. 3).

В этой таблице металлы расположены в порядке возрастания их электроположительного потенциала. Более электроотрицательные металлы этого ряда при погружении в электролит являются анодами по отношению к более электроположительным металлам. Важным следствием из этого является то, что только цинк является анодом по отношению к железу и защищает его при покрытии не только механически, но и электрохимически.

Электрохимический ряд напряжений

Металл	Валентность катиона	Нормальный потенциал в в	Металл	Валентность катиона	Нормальный потенциал в в
Калий . .	K^{+}	-2,92	Олово . .	Sn^{++}	-0,14
Натрий . .	Na^{+}	-2,71	Свинец . .	Pb^{++}	-0,13
Магний . .	Mg^{++}	-1,87	Водород .	H^{+}	0
Алюминий	Al^{+++}	-1,34	Сурьма . .	Sb^{+++}	+0,20
Марганец	Mn^{++}	-1,10	Мышьяк .	As^{+++}	-0,30
Цинк . . .	Zn^{++}	-0,76	Медь . . .	Cu^{++}	+0,34
Хром . . .	Cr^{++}	-0,56	Медь . . .	Cu^{+}	+0,52
Железо .	Fe^{++}	-0,44	Серебро .	Ag^{+}	+0,80
Кадмий .	Cd^{++}	-0,40	Ртуть . .	Hg^{++}	+0,86
Кобальт .	Co^{++}	-0,255	Золото . .	Au^{+++}	+1,38
Никель . .	Ni^{++}	-0,25	Золото . .	Au^{+}	+1,50

Электрохимической поляризацией называется разность между потенциалами электрода при выделении на нем металла или при его растворении под действием тока и при отсутствии внешнего тока. Потенциал выделения водорода зависит от материала катода. Поэтому в ряде случаев при электролизе (например, при катодах из цинка, никеля, железа и некоторых других металлов) выделение водорода затруднено, так как его потенциал делается более электроотрицательным по сравнению с металлом катода.

Такое повышение потенциала выделения водорода на некоторых металлах по отношению к нормальному потенциалу выделения водорода называется перенапряжением.

Рассеивающей способностью электролита называется его свойство отлагать слой металла равномерной толщины на поверхностях сложного профиля.

Рассеивающая способность одного и того же электролита зависит от величины катодной поляризации, степени электропроводности электролита, от плотности тока, от правильно выбранного положения деталей в приспособлениях, формы анодов и расстояния между анодами и деталями.

Гальваностегией называется отрасль гальванотехники, изучающая технологию электрохимического осаждения металли-

ческих покрытий на металлических поверхностях при условии предварительной подготовки поверхности деталей, обеспечивающей наибольшую прочность сцепления покрытия с основой.

Гальванопластикой называется отрасль гальванотехники, изучающая технологию осаждения металлических покрытий на металлических или неметаллических поверхностях, с подготовкой поверхности, обеспечивающей наилучшие условия их последующего разделения.

2. ОБОРУДОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЦЕХА

Характеристика ванн покрытия

Тип и конструкция ванн покрытия определяются габаритами деталей, заданной программой и технологическими требованиями процесса. Так, для покрытия крупных деталей и деталей средних габаритов (от 100 мм и выше) применяют ванны, в которых каждая деталь завешена на индивидуальной подвеске. В зависимости от заданной программы и требуемой производительности такие ванны разделяются на стационарные, полуавтоматы с движущейся катодной штангой и конвейерные автоматы, объединяющие все операции процесса покрытия.

Для мелких деталей, при сравнительно небольшой программе, применяют колокольные ванны трех размеров с одновременной загрузкой по 1—2, 5—7 и 10—15 кг деталей в каждой. Для очень мелких крепежных деталей, при большой программе, рациональнее всего пользоваться ваннами с вращающимся барабаном, позволяющим доводить одновременную загрузку деталей более 100 кг в каждую ванну.

Во время покрытия мелких деталей во вращающихся барабанах или колоколах одновременно подвергается покрытию лишь небольшая часть поверхностей загруженных деталей. Поэтому ванны с барабаном и колокольные ванны применяют обычно для покрытия в слабо кислых или слабо щелочных электролитах, не растрavляющих покрываемую поверхность или не растворяющих нанесенного покрытия на периодически экранируемых деталях.

К этим электролитам относятся электролиты никелирования, цинкования, латунирования и цианистые медные.

Для цианистых и щелочных электролитов и растворов внутреннего футеровка стального корпуса ванн не нужна. Эти ванны требуют бортовой вентиляции и в большинстве случаев подогревания электролита, которое осуществляется посредством пароводяной рубашки или глухого парового змеевика, распо-

ложенного на дне ванны. Бортовая вентиляция необходима для ванн хромирования, травления и электрополирования. Остальные ванны с кислыми растворами не нуждаются в бортовых вентиляционных отсосах воздуха. Для кислых электролитов корпус ванны футеруют внутри кислотоупорными материалами.

Для этой цели применяют винипласт или листовую резину. Футеровку больших травильных ванн производят диабазом, метлахской плиткой на кислотоупорном цементе и прочими кислотоупорными материалами. Для горячих электролитов с высокой концентрацией кислот, например, электролитов хромирования, электрополирования стали и т. д., в качестве футеровочных материалов можно применять свинец, кислотоупорную эмаль и винипласт.

Подогревание кислых электролитов либо не применяется вовсе (лужение, цинкование), либо может ограниченно применяться для никелевых и медных электролитов. Лишь электролиты хромирования и электрополирования стали требуют нагревания, осуществляемого пароводяной рубашкой. Перемешивание электролита всегда способствует ускорению процесса покрытия и улучшению его качества. Поэтому для кислых электролитов применяют перемешивание сжатым воздухом. Исключение и в этом случае составляет электролит хромирования, в котором перемешивание происходит во время самого процесса, за счет бурного газовыделения. Для щелочных и цианистых электролитов перемешивание сжатым воздухом не применяют вследствие взаимодействия их компонентов с кислородом и углекислотой воздуха, а пользуются механическими мешалками.

Система катодных и анодных штанг на ваннах должна обеспечивать возможность их передвижения и удаления. Это создает маневренность в эксплуатации ванн и удобно для систематической очистки штанг.

Практика эксплуатации гальванических ванн показывает, что большие емкости ванн обеспечивают устойчивость состава электролитов и снижают количество простоев ванн при корректировании электролитов. Указанные факторы всегда необходимо учесть при проектировании и расчете оборудования. При выборе глубины ванн необходимо помнить, что общая глубина ванны составляется из следующих величин:

расстояния от борта ванны до уровня электролита составляет 100—150 мм;

расстояния от уровня электролита до верхней кромки загруженных деталей, составляющего от 50 до 100 мм;

собственно рабочей глубины ванны, определяемой габаритами деталей и

расстояния от нижней кромки загруженных деталей до дна ванны, составляющего не менее 200—250 мм.

Длину и ширину ванн устанавливают в каждом частном случае исходя из конкретных условий производства.

Внутренние размеры стационарных ванн общего назначения приведены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика стационарных ванн

Внутренние размеры в мм			Толщина стальных стенок в мм	Рабочий объем в л
длина	ширина	высота		
600	500	600	4	150
1000	600	600	4	300
1500	800	800	5	800
2000	800	800	6	1100

Характеристика колокольных ванн, изготавливаемых по чертежам конторы „Металлохимзащита“, приведена в табл. 5.

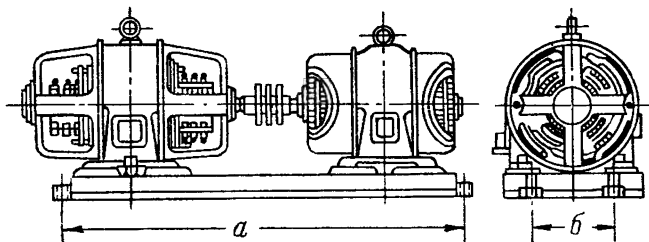
Таблица 5

Характеристика колокольных ванн

Загрузка деталей в кг	Рабочая емкость электролита в л	Материал футеровки	Способ загрузки деталей	Число оборотов в минуту	Тип мотора	Мощность мотора в кВт
1—2	5—7	Целлулонд или винипласт	Снятие колокола	11	И-10/6	0,25
5—7	25—30	Резина или винипласт	Наклон колокола	10	АД	0,45
10—15	50—60	То же	То же	10	АД 21/6	0,55

Источники постоянного тока

Питание гальванических ванн постоянным током может осуществляться от различных источников тока. Для крупных гальванических цехов, потребляющих тысячи и десятки тысяч ампер, единственными пригодными для этой цели источниками тока являются низковольтные мотор-генераторы постоянного тока, выпускаемые нашей электропромышленностью по ГОСТ В-1651—42. Общий вид низковольтного мотор-генератора этого типа изображен на фиг. 3. Характеристика мотор-генераторов приведена в табл. 6.



Фиг. 3. Общий вид мотор-генератора ЯГЭМЗ.

Как видно из таблицы, сила тока существующих мотор-генераторов не превышает $10\,000\text{ а}$ при напряжении 6 в . Для некоторых процессов, при высоких плотностях тока и больших поверхностях покрытия, указанная сила тока может быть недостаточной. Поэтому дальнейшее повышение силы тока отдельных генераторов намечается путем создания генераторов, работающих по принципу униполярной индукции [9]¹. У таких генераторов сила тока отдельного агрегата может быть доведена до $100\,000\text{ а}$.

Указанные в табл. 6 низковольтные генераторы могут быть использованы при напряжении как в 6 , так и в 12 в .

При оборудовании небольших установок часто случаи, когда часть ванн требует напряжения до 12 в , в то время как для остальных ванн напряжение в 6 в является достаточным. При этом общая сила тока может быть с избытком покрыта от одного мотор-генератора.

В таких случаях питание ванн осуществляется по трехпроводной системе, как это схематически указано на фиг. 4.

¹ Цифры в квадратных скобках указывают порядковый номер в списке литературы.

Таблица 6

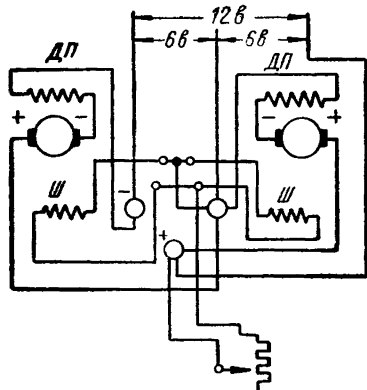
Техническая характеристика низковольтных мотор-генераторов

Характеристика агрегата	Тип агрегата				
	АНД 500 250	АНД 1000 500	АНД 1500 750	АНД 5000 2500	АНД 10 000 5000
Напряжение в в	6/12	6/12	6/12	6/12	6/12
Сила тока в а ¹	500 250	1000 500	1500 750	5000 2500	10 000 5000
Мощность генератора в кат	3	6	9	30	60
Число оборотов в минуту	1445	970	970	725	580
К. п. д. генератора в %	70	79	76	77	76
Тип электродвигателя	МКБ/13/4	МКМБ 15/6	МКМБ 17/6	МКА 25/8	МАМ 74/10
Мощность электродвигателя в кат	5,5	8,7	11,5	38,0	
К. п. д. двигателя в %	86	86	86	90	
Тип регулируемого реостата	РШ-1	РШ-1	РШ-1	РШ-3	РШ-4
К. п. д. агрегата в %	60	67,5	65,5	69,2	69,0
Cos φ агрегата	0,850	0,815	0,823	0,808	0,800
Тип возбуждения	—	—	—	ИН-10	МП-502
Вес агрегата в кг	370	640	900	1900	4500

Характеристика агрегата	Тип агрегата				
	АНД 500 250	АНД 1000 500	АНД 1500 750	АНД 5000 2500	АНД 10 000 5000
Габариты с учетом плиты в м.м	1395×450× ×522	1605×700× ×696	1748×580× ×744	2700×970× ×934	3692×1080× ×1240
Расстояние между осями болтов крепления фундамента в м.м (см. фиг. 3)					
а	1170	1180	1542	2095	2790
б ²	240	630	350	880	1010
Число щеточных кронштейнов	4×2	4×2	6×2	8×2	
Число щеток на одном кронштейне	2	2	3	6	
Марка щеток	МГ	МГ	МГ	МГ	МГ
Размеры щеток в м.м	12×30×40	18×33×50	18×33×50	25×20×50	25×25×50
Арматура щеток	A-14	A-15	A-15	По чертежу	По чертежу
Тип наконечников	Н11—5,5× ×0,75	Н18—5,5× ×0,75	Н8—5,5× ×0,75	ЯЭМЗ 600319 - 3	ЯЭМЗ 602288

¹ В графе "Сила тока" в числителе указана сила тока при напряжении в 6 в, а в знаменателе — при 12 в.
² См. фиг. 3.

Кроме мотор-генераторов для питания гальванических ванн могут быть использованы различные выпрямители. К их числу следует отнести меднозакисные, селеновые ртутные, электронные, коллоидные, электролитические и механические выпрямители с контактными преобразователями. Для лабораторных ванн кратковременного действия возможно использование аккумуляторов и гальванических элементов.



Фиг. 4. Включение мотор-генератора по трехпроводной системе на 6 и 12 в.

Промышленное применение получили следующие типы выпрямителей.

Производственные меднозакисные выпрямители — имеют силу тока 5000 а при 9 в и 3000 а при 8 в.

Для небольших установок пригодны меднозакисные выпрямители типа ВКГ-1 на 600 а при 6 в и ВКГ-2 на 600 а при 9—12 в, имеющие габариты 800×1010×1940 мм. Для лабораторных целей пригодны выпрямители типа ВАК-104 на 7,5 а при 8 в и ВАК-10 на 2,4 а при 12 в.

Из селеновых выпрямителей производственное применение имеют: выпрямители типа ВГС-600 М на 600 а при 10—12 в, имеющие габариты 800×750×1400 мм, а также ВСГ-3М на 200 а при 6 в. Для крупных установок анодного оксидирования применяют трехблочный выпрямитель ВИАМ 3000М на 3000 а с напряжением от 17 до 26 в.

К выпрямителям лабораторного типа относятся: ВСА-2 на 12 а при 6 в и ВСА-2 на 5 а при 7,5 в. Ртутные выпрямители получили в гальванических цехах весьма ограниченное применение вследствие их неэкономичности при низком напряжении. Остальные виды выпрямителей имеют применение лишь в лабораторных установках.

ГЛАВА 2

ПОДГОТОВКА ДЕТАЛЕЙ К ПОКРЫТИЮ

3. УСЛОВИЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ КАЧЕСТВО ПОКРЫТИЯ

Высокое качество защитных покрытий возможно лишь при условии хорошей подготовки поверхности к покрытию, которая должна гарантировать выполнение следующих требований:

а) с покрываемой поверхности должны быть предварительно удалены заусенцы, раковины, окалина, слой ранее нанесенных покрытий, неметаллические включения и прочие дефекты поверхности;

б) детали должны быть смонтированы на приспособлениях в соответствии с эскизом в карте технологического процесса так, чтобы условия для равномерности покрытия были наилучшими;

в) поверхность покрываемых деталей должна быть тщательно обезжирена;

г) непосредственно перед покрытием с поверхности деталей должен быть удален налет окислов;

д) промежутки между всеми указанными выше операциями подготовки должны быть сокращены по времени до технически возможных пределов;

е) после выполнения операций подготовки детали должны быть немедленно загружены в ванны покрытия.

Выполнение требований подготовки, в зависимости от состояния поверхности и технических условий на покрытия, может осуществляться механическими, химическими и электрохимическими способами, причем выбор способа в каждом частном случае диктуется его технологической и экономической целесообразностью.

4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ

Пескоструйная очистка. По своей характеристике пескоструйная очистка принадлежит к числу эффективных и экономичных способов очистки поверхности и подготовки ее к покрытию. Ее применение целесообразно во всех случаях, когда покрываемая поверхность не требует полировки.

Особенно пригодна она при удалении окислы, ржавчины и слоя старых покрытий, а также при подготовке к покрытию больших поверхностей, например, листового металла, больших стальных конструкций и прочих изделий, для которых другие способы подготовки неприемлемы. Пескоструйная очистка имеет широкую область применения при подготовке к фосфатированию, окраске, металлизации, покрытию расплавленными металлами методом погружения, а также при гальваническом свинцевании, цинковании, матовом никелировании и лужении.

Пескоструйная очистка не может быть рекомендована для очистки деталей, имеющих точные размеры, а также для тонкостенных изделий с толщиной стенок менее 1 мм.

Для пескоструйной очистки применяют речной песок с острыми гранями, хорошо промытый от глинистых примесей, просеянный и высушенный. Сжатый воздух, применяемый для подачи песка, также должен быть тщательно очищен от влаги и смазочных масел.

Величина зерен песка и давление сжатого воздуха зависят от характеристики изделий, как это указано в табл. 7.

Таблица 7

Размеры зерен песка и величина давления сжатого воздуха при очистке различных изделий

Характеристика изделий	Размер зерен песка в мм	Рабочее давление в кг/см ²
Крупные изделия с толщиной стенок более 3 мм	2,5—3,5	2,0—4,0
Среднее машинное литье и листовый металл толщиной до 3 мм	1,0—2,0	1,0—2,0
Тонкостенные и мелкие детали	0,5—1,0	0,5—1,0

Средний расход песка на одно сопло пескоструйного аппарата диаметром 8 мм при давлении около 3 кг/см² составляет 250—260 кг/час, из которых 10% теряется в виде отходов, а 90%, если песок не замаслен, используется повторно. В качестве материала для изготовления сопел применяют чугун, а также каучук.

Кроме песка для очистки поверхности применяют чугунную или стальную дробь в виде мелких, острогранных зерен того же размера, что и кварцевый песок. Чугунный песок имеет малую степень износа, но его необходимо часто обезжиривать, а рабочее давление сжатого воздуха при пользовании металлическим песком достигает 6—8 кг/см².

Оборудование пескоструйной установки состоит из следующих элементов: бункера для хранения песка, печи для сушки песка, просеивающих устройств, компрессорной установки с масловодоочистителем, пескоструйного аппарата и камеры с вентиляционным устройством.

Существующие конструкции пескоструйных аппаратов весьма разнообразны: от ручных аппаратов до сложных автоматизированных установок.

Пескоструйные камеры для мелких деталей, а также для длинных труб выполняют в форме плотно закрываемого шкафа с вертикальным неподвижным соплом. В камере имеются два отверстия с закрепленными резиновыми перчатками для рук. Во время очистки рабочий стоит у камеры и, глядя через смотровое стекло, направляет сопло на деталь. Для деталей средней величины пескоструйные камеры имеют форму кабин из листовой стали с вращающимся столом для деталей, нижним сборником для отработанного песка и вентиляционным устройством для удаления пыли.

Для работы в таких камерах применяют брезентовую спецодежду с металлическим шлемом и шланговой подачей чистого воздуха в верхнюю часть шлема.

Производительность рабочего при ручной очистке листового металла составляет 6—7 м²/час, а при обработке труб и фасонных деталей 3—4 м²/час.

При большой производственной программе применяют очистку на вращающихся автоматических столах с рядом неподвижных сопел. Часовая производительность стола диаметром 2100 мм колеблется от 575 до 1500 кг. Следует отметить, что поверхность, подготовленная посредством пескоструйной очистки, быстро окисляется и через 1—2 часа уже становится непригодной для непосредственного покрытия. Детали с окис-

ленной поверхностью следует дополнительно декапировать или произвести повторную пескоструйную очистку.

Галтовка. Галтовка является наиболее экономичным способом очистки и полировки мелких деталей и заключается в обкатке больших партий мелких деталей в медленно вращающихся барабанах, совместно с материалами, производящими очистку или полировку. Галтовка является операцией окончательной отделки поверхности деталей, а также может служить подготовительной операцией под гальванические покрытия.

Галтовочные барабаны обычно имеют шестигранное сечение, расположены горизонтально и снабжены герметически закрывающимися крышками. Размеры барабанов колеблются в пределах 600—1000 мм по длине и 300—700 мм по сечению. Корпус барабана изготовляют из листовой стали или несмолистых пород дерева и в некоторых случаях снабжают внутри продольными планками для лучшего перемешивания. Привод для вращения барабана обычно делают трансмиссионный. Скорость вращения барабана для крупных деталей составляет 10—15 об/мин., а для мелких может достигать 40—60 об/мин.

Галтовочную установку обычно располагают в отдельном помещении, особенно при очистке деталей сухим песком.

Для сухой очистки применяют просеянный сухой речной песок. Загрузка барабана деталями, совместно с песком, не должна превышать одной трети объема барабана. Время, необходимое для хорошей очистки или полировки деталей, зависит от материала деталей и их конфигурации, состояния поверхности и ряда других причин и поэтому колеблется в широких пределах (от 2—3 час. до 40—50 час.).

При мокрой очистке песком с одновременным обезжириванием деталей добавляют к песку 2—3-процентный раствор каустической соды. Аналогично, при объединении пескочистки с травлением, применяют 2-процентный раствор серной кислоты.

Для полирования применяют обрезки кожи или опилки, не содержащие смолистых веществ (лучше всего березовые). При полировании стальными шариками применяют щелочные, мыльные, сильно пенящиеся растворы и поверхностно активные вещества. Заполнение барабана стальными шариками производят не менее чем на половину объема. Полируемые детали загружают из расчета 2—3 кг на каждые 10 кг шариков.

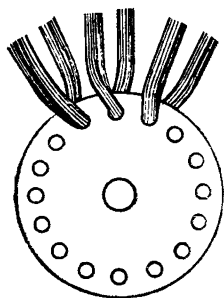
Крацевание. Эта операция заключается в очистке деталей вращающимися щетками из проволоки. Крацевание, как и пескоструйную очистку, применяют в тех случаях, когда с по-

верхности необходимо удалить окалину, ржавчину, черновины и прочие посторонние налеты, но сама поверхность не требует глянцевой отделки. Поэтому крацевание применяют обычно перед цинкованием, лужением, меднением и окраской, а также как промежуточную операцию в целях уплотнения оловянного покрытия и удаления полировочных паст.

Важной особенностью этого способа обработки является неизменяемость размеров деталей, так как пучки проволоки, скользящие по поверхности деталей, очищают только посторонние налеты, не затрагивая самого металла.

При крацевании применяют станки типа шлифовально-полировальных со скоростью вращения щеток 1500—2000 об/мин. В связи с тем, что усилие рабочего при крацевании довольно велико, мощность мотора на каждую щетку должна быть 3,0—3,5 *квт*.

Для крацевания стальных деталей применяют щетки из стальной проволоки диаметром 0,2—0,3 *мм*, а при крацевании цветных металлов для щеток наиболее пригодна латунная проволока диаметром 0,1—0,2 *мм*. На фиг. 5 изображена наиболее рациональная и безопасная конструкция щеток. Такая сборная щетка состоит из 3—5 стальных дисков диаметром 120—150 *мм* с вплетенными в отверстия пучками стальной проволоки. Общий диаметр щетки 250—300 *мм*.



Фиг. 5. Монтаж секции щетки крацевания.

Крацевание деталей для уплотнения покрытий производят обычно при смачивании обрабатываемых деталей 3—5-процентным раствором кальцинированной соды или венской извести. Для этой цели над станком укрепляют бачок с раствором.

Крацевальные станки не требуют вентиляции; ограждение щеток обязательно, так как обломки стальной проволоки могут причинить травму.

Шлифование и полирование. Эти операции не являются собственно подготовкой к покрытию. Они употребляются при декоративных покрытиях. Их назначение — отделка поверхности путем устранения шероховатостей, рисок, царапин и прочих дефектов и придание поверхности гладкости и блеска. Шлифовально-полировальный станок простейшего типа представляет собой вал, приводимый во вращение от индивидуального мотора. Кроме станков общего назначения существует много типов станков специального назначения: для обработки

поверхностей вращения, полуавтоматы для отделки поверхностей сложного профиля и пр. Наибольшее развитие эти станки получили в автопромышленности.

Для шлифовальных и полировальных станков необходима мощная вытяжная вентиляция с местными отсосами от каждого круга, причем вентиляционные системы от шлифовальных и полировальных станков в противопожарных целях должны быть раздельными.

Шлифовально-полировальные станки необходимо устанавливать в изолированном от гальванического участка помещении, для защиты гальванических ванн от попадания полировочной пыли.

Операции отделочного шлифования производят на фетровых или войлочных кругах с наклеенным наждачным порошком. Наиболее удобный диаметр кругов 300—350 мм с толщиной около 50 мм.

Окружная скорость кругов зависит от свойств полируемого металла и составляет:

для железа, стали и никеля	30 м/сек,
„ латуни бронзы и меди	25 „ ,
„ цинка, олова и алюминия	20 „ .

Мощность индивидуальных моторов для шлифовальных станков должна быть не менее 2,5—3,0 квт на каждый шпиндель. При полировании эта мощность в 1,5—2 раза меньше.

Доведение поверхности до зеркального блеска производят последовательно, начиная с грубой шлифовки и постепенно переходя к тонкой шлифовке и полировке. Обычно при шлифовании применяют последовательно следующие номера наждачных порошков: 40, 80, 120, 150, 180 и 220, причем первыми тремя номерами шлифуют на сухом круге, а остальные номера наждаков применяют с просаливанием специальными пастами. Выбор числа операций и номеров наждака зависит от качества поверхности заготовок. Наклейку наждачного порошка на круг производят столярным клеем. Для этой цели употребляют сухой плиточный клей, лучше всего мездровый, который должен быть твердым, эластичным, хорошо ломаться и издавать при ударе звонкий звук. Для наклейки можно пользоваться также жидким стеклом.

Полировальные круги и щетки можно изготовлять из бязи, сукна, морской травы, волоса и других материалов, но лучшие результаты дает полирование фетровыми кругами с пастами. Для полировальных паст существует много рецептов, причем различаются они по основному полирующему компоненту. Такими

полирующими основами являются: тонкий наждачный порошок (минутник), венская известь, крокус и окись хрома. Хорошие результаты при полировке черных и цветных металлов дает следующий состав:

стеарин	10 частей
керосин	3 части
олеиновая кислота	2 "
окись хрома	85 частей

5. ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ

Обезжиривание. Детали, поступающие на гальванические покрытия, могут быть загрязнены животными жирами, входящими в состав полировочных паст и специальных смазок, следами от прикосновения рук, органическими жирами после станочной обработки с льняным, хлопковым и другими растительными маслами, различными видами смазочных масел, керосином, мазутом, парафином и пр. Полное удаление всех жировых загрязнений является задачей обезжиривания. Обычно бывает так, что детали загрязнены разными видами жировой пленки. Поэтому выбор технологии обезжиривания зависит от того, какой из компонентов загрязнения является основным, либо наиболее трудно удалимым.

Существующие способы обезжиривания можно разделить на следующие виды: механическая очистка, обезжиривание растворителями, обезжиривание в горячих растворах щелочей и электролитическое обезжиривание.

Обезжиривание небольших партий деталей производят в неглубоких железных бачках с герметически закрываемыми крышками. При обезжиривании детали погружают в растворитель с одновременной протиркой тряпками или волосяными щетками. Для обезжиривания больших партий мелких деталей целесообразнее применять двукамерный аппарат, в котором обезжиривание производится парами кипящего растворителя. В нижней камере происходит подогрев растворителя, а в верхней камере, где находятся детали, пары конденсируются и происходит обезжиривание деталей.

Детали, загрязненные толстым слоем смазки, подвергать непосредственному обезжириванию растворителями невыгодно, а электрообезжиривание не достигает цели из-за быстрого загрязнения раствора. Такие детали следует предварительно прогреть в сушильном шкафу или в бачке с горячей водой, дать

стечь избытку смазки, остаток ее удалить ветошью, а затем окончательно обезжирить одним из способов, приводимых ниже.

Если детали подвергались механической шлифовке, то оставшаяся во внутренних полостях и зазорах твердая и вязкая пленка полировочной пасты не поддается обезжириванию без предварительного мокрого крацевания волосяными щетками с содой или венской известью. Если детали после станочной обработки, особенно после нарезки резьбы, покрыты засохшей пленкой льняного масла, следует применять этот же способ очистки. Такие способы очистки являются предварительными, и после них необходимо повторное обезжиривание, но в приведенных выше случаях предварительная механическая очистка является единственным средством для достижения хороших результатов.

Применение растворителей наиболее эффективно при наличии на деталях тонкого слоя вязкой и густой смазки, причем обезжиривание растворителями обычно является предварительным.

Исключение составляют детали из таких цветных металлов, для которых обезжиривание в щелочах весьма ограничено, например: цинк, алюминий, магний и его сплавы, а также узлы с сопряжением деталей из цветных металлов или неметаллических деталей.

Из растворителей для предварительного обезжиривания применяют керосин. Для достаточно чистых деталей можно применять бензин, дихлорэтан, трихлорэтилен, уайт-спирит. При отсутствии указанных растворителей и для особо точных и важных изделий можно применять и более дорогие растворители: эфир, ацетон.

Необходимо указать, что все эти растворители профессионально вредны и за исключением дихлорэтана и трихлорэтилена весьма огнеопасны. Поэтому применение растворителей в целях обезжиривания должно быть строго ограничено действительной необходимостью, и работа с ними должна производиться с соблюдением всех правил охраны труда и техники безопасности.

Обезжиривание в горячих щелочных растворах применяют главным образом для большого количества мелких стальных деталей. Состав щелочного раствора для обезжиривания стальных деталей и режим работы:

едкий натрий NaOH	60—80 г/л
тринатрийфосфат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	30—50 г/л
жидкое стекло Na_2SiO_3	5—10 г/л
рабочая температура	90—100°
выдержка (в зависимости от степени загрязнения деталей)	30—50 мин.

Медь и ее сплавы также могут быть обезжирены в указанном выше растворе.

Для деталей из алюминия и его сплавов, имеющих точные размеры и чистую поверхность, а также для магниевых сплавов применяют следующие состав раствора и режим работы:

сода кальцинированная Na_2CO_3	50—60 г/л
тринатрийфосфат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	50—60 „
жидкое стекло Na_2SiO_3	25—30 „
рабочая температура	50—60°
выдержка	3—5 мин.

Для алюминиевых деталей, не имеющих точных размеров, применяют кратковременное обезжиривание в 5—6-процентном растворе едкого натрия (NaOH) с последующим отбельным травлением в крепкой азотной кислоте (HNO_3).

Корпус ванны щелочного обезжиривания сваривают из листового железа и снабжают паровым железным змеевиком, расположенным по дну ванны, а также бортовыми вентиляционными отсосами.

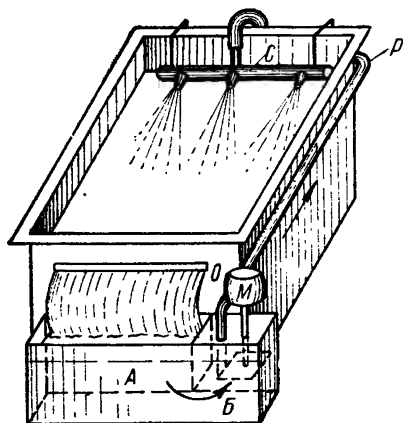
Для удаления пленки жиров и масел с поверхности раствора можно пользоваться сливным карманом, расположенным в торцевой стенке ванны, но для повышения качества обезжиривания и полного устранения налета жиров и грязи с зеркала ванны наиболее целесообразно пользоваться автоматической очисткой поверхности, производимой посредством несложной конструкции, разработанной на Кировском заводе в Ленинграде, показанной на фиг. 6.

Зеркало ванны непрерывно очищается стоком раствора в отстойник через щель в борту ванны, расположенную на уровне раствора. Отстойник разделен на две части переборкой, не достигающей до дна. Очищенный раствор из отделения Б посредством насоса М, трубы Р и разбрызгивателя С возвращается в ванну, одновременно сгоняя грязный налет с зеркала ванны к щели О. Конструкция насоса М и принцип его действия показаны на фиг. 7 и 8.

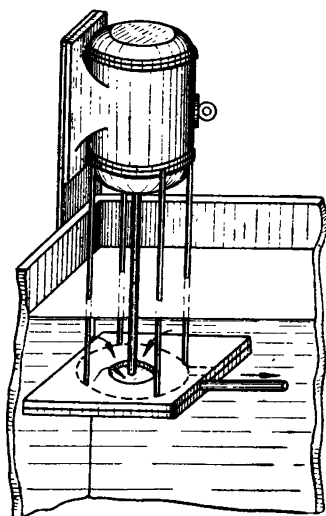
Обезжиривание горячими щелочными растворами производят, кроме ванн, также в моечных машинах. Конструктивно моечные машины состоят из двух камер, расположенных одна над другой. Нижняя камера является сборником щелочи и снабжена паровым змеевиком для нагревания раствора. Верхняя камера служит приемником для деталей, имеет люк для загрузки деталей и решетку для стока щелочи в нижний сборник. Горячий щелочной раствор непрерывно подается центробежным насосом

в верхнюю рабочую камеру и посредством разбрызгивающих устройств с большой силой оmyвает со всех сторон детали, расположенные на решетке.

Благодаря быстроте процесса и высокому качеству очистки

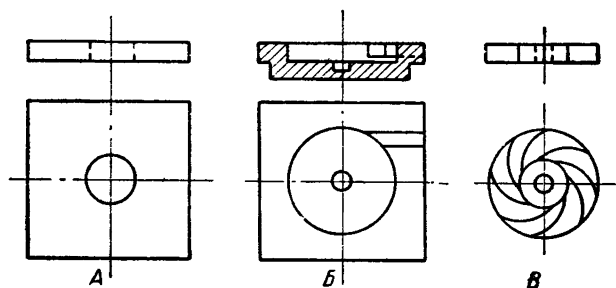


Фиг. 6. Схема автомата для удаления грязи с зеркала ванны.



Фиг. 7. Насос для перекачивания и перемешивания электролитов (общий вид).

широкое применение имеет электролитическое обезжиривание. Сущность процесса заключается в том, что детали, разме-



Фиг. 8. Насос для перекачивания и перемешивания электролитов:
А — верхняя доска; Б — нижняя доска; В — ротор.

щаемые на катоде в щелочном электролите, подвергаются воздействию пузырьков водорода, бурно выделяющегося на поверх-

ности деталей и механически срывающего жировую пленку, покрывающую детали. Одновременно с этим идут процессы эмульгирования и омыления жиров щелочным раствором. Схема удаления пленки жира в процессе электролиза представлена на фиг. 9. В качестве электролита можно рекомендовать следующий состав:

едкий натрий NaOH	40—50 г/л
сода кальцинированная Na_2CO_3	30—40 "
тринатрийфосфат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	5—10 "
рабочая температура	60—70°
плотность тока	5—10 а/дм ²

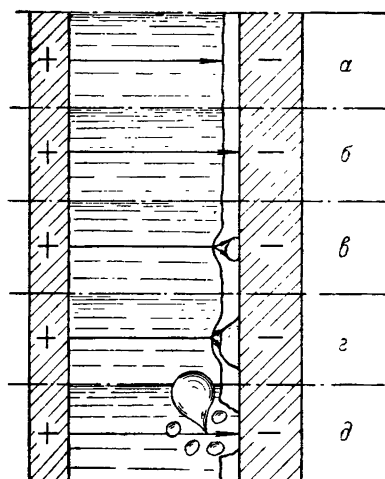
При обезжиривании деталей, покрытых парафиновыми сплавами в целях местной защиты от цементации, обезжиривание следует производить при температуре электролита 15—25°.

Продолжительность процесса 5—6 мин., из них: 4—5 мин. катодного обезжиривания и 1—2 мин. анодного процесса. В качестве электродов завешивают листы железа толщиной 3—5 мм. Во время катодного обезжиривания поверхность электродов подвергается интенсивному воздействию бурно выделяющегося кислорода, покрывается ржавчиной (особенно на границах сред электролит — воздух) и загрязняет электролит железом.

Для устранения этого явления следует предварительно покрыть никелем всю поверхность железных электродов слоем в 0,015—0,020 мм.

Для получения хороших результатов электрообезжиривания можно рекомендовать соблюдение следующих правил.

1. Продолжительность процесса полного удаления жиров с поверхности деталей должна быть наименьшей. Недопустимо производить длительное обезжиривание на катоде (свыше 10 мин.), так как при этом металл насыщается водородом и



Фиг. 9. Схема разрывания жировой пленки водородом:

а — пробивание пленки жира; б — возникновение электрической цепи; в — зарождение водородного пузырька; г — отслаивание пленки жира; д — разрывание пленки жира.

ухудшается качество покрытия. Особенно вредно сказывается продолжительное катодное обезжиривание на тонкостенных полированных деталях, для которых выдержка не должна превышать 1—2 мин.

2. Детали, подвергающиеся в процессе работы таким деформациям как изгиб, вибрация и прочие знакопеременные нагрузки (например, пружины всех видов), следует обезжиривать либо только на аноде, либо путем химического обезжиривания, во избежание насыщения металла детали водородом, резко снижающим ее механическую прочность.

3. Детали из меди и ее сплавов следует обезжиривать также в горячих растворах щелочей, либо — только на катоде. При анодном обезжиривании меди и медненных деталей на их поверхности образуется прочная оксидная пленка черного цвета, с трудом растворимая в слабых растворах декапирования.

4. Для повышения долговечности и доброкачественности электролитов обезжиривания не следует допускать обезжиривания деталей с неотмытой венской известью, анодное обезжиривание меди и ее сплавов и применение проволоки из цветных металлов для подвесок. Соли этих металлов, растворенные в электролите, образуют при катодном обезжиривании нерастворимый и трудноудаляемый налет на поверхности деталей, резко ухудшающий прочность сцепления последующих покрытий.

5. Загрязненная пена жиров и масел, всплывающая на поверхность электролита, должна систематически удаляться или через сточный карман, или путем непрерывной автоматической очистки, как это указано на фиг. 6.

Травление и декапирование. Эти операции предназначаются для удаления ржавчины, окалины, черновин, тонких окисных пленок и пр. Травление применяется при наличии большого слоя окислов и заключается в погружении деталей в раствор кислоты до полного удаления окислов. Выбор травильного раствора и режима травления зависит, в основном, от сорта металла и его химического состава, а также от требований к состоянию поверхности и к размерам деталей после травления. В том случае, если детали прошли полную механическую обработку или полировку, не имеют черновин и окалины, а также не имеют резко выраженного налета ржавчины, травление производят весьма кратковременно и в слабых растворах кислот. Такое слабое травление называется декапированием.

Для деталей с необработанной поверхностью и не имеющих точных размеров (например, поковки, детали после горячей штамповки и пр.), применяют травление в технической серной кис-

лоте, концентрацией 15—20%. Травление можно вести и без подогревания раствора, но наилучшее использование раствора достигается при температуре 60—70°. В этом случае скорость травления возрастает в несколько раз и сам раствор используется гораздо полнее. Выдержка при травлении зависит от состояния поверхности и колеблется от 0,5 до 2 часов и более. Поверхность черных металлов после травления становится разрыхленной и приобретает характерный серый цвет.

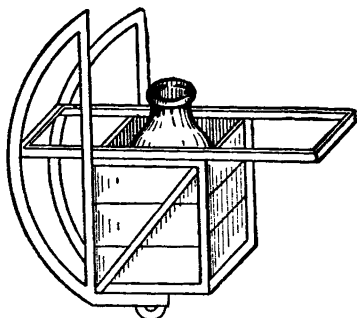
Выработка травильных растворов обычно доводится до содержания в них серной кислоты от 5 до 8%. Дальнейшая эксплуатация растворов затрудняется вследствие накопления в них железного купороса, замедляющего скорость травления. Поэтому в небольших установках такие растворы сливают, но на крупных предприятиях металлургической промышленности травильные растворы регенерируют путем их охлаждения и выкристаллизовывания железного купороса.

Для травления черных металлов может быть использована также техническая соляная кислота или смесь серной и соляной кислот. Наилучшие результаты дает травление в серной кислоте с добавлением поваренной соли.

Переливание серной кислоты из бутылей в ванны удобно производить в специальной тележке, изображенной на фиг. 10.

Для предохранения металла от перетравливания в травильные растворы вводят специальные вещества органического или животного происхождения с высоким содержанием белков, называемые присадками. Их действие заключается в обволакивании поверхности очищенного металла коллоидной пленкой, предохраняющей металл от перетравливания и, следовательно, в снижении расхода кислоты. Кроме этого, присадки снижают поглощение водорода поверхностью металла, уменьшая этим его „водородную хрупкость“.

Свойством снижать поглощение водорода металлом обладают также добавки поваренной соли. Присадки вводят в травильные ванны в количестве около 0,5%. Время непрерывного действия присадок составляет около 30 час., после чего необходимо введение новой дозы. При пользовании присадками не следует



Фиг. 10. Приспособление для транспортировки и переливания кислот из бутылей в ванны.

нагревать травильные растворы выше 40—50°. Наиболее часто применяемые присадки: уникол, КС, сульфоллам.

Для нержавеющей стали существует много различных травильных составов. Некоторые из них приведены в табл. 8.

Из указанных в таблице составов наилучшие результаты дает последний, разработанный ленинградским Кировским заводом.

Питание ванны током производят от силовой сети переменного тока через трансформатор. В качестве электродов применяют завешенные для травления листы нержавеющей стали. Корпус ванны травления изготовляют из дерева. Выделение вредных газов во время процесса отсутствует.

Следует отметить также способ травления деталей из черных металлов с сохранением размеров.

Этот способ наиболее пригоден для деталей, имеющих точные размеры, для которых шлифовка, зачистка, обычное травление и прочие методы удаления коррозии недопустимы вследствие вызываемых ими изменений размеров. Для травления рекомендуются следующие состав и режим работы:

хромовый ангидрид CrO_3	250 г/л
фосфорная кислота	60
рабочая температура	90—95°

Выдержка при травлении зависит от коррозионного состояния деталей и колеблется в пределах от 20 мин. до 1 часа.

Перед травлением детали следует обезжирить по одному из указанных выше способов.

Для создания высокой прочности сцепления металлов при последующем покрытии следует применять электролитическое анодное протравливание поверхности, дающее хорошие результаты даже для случая осаждения никеля на старый никелевый слой. Для этой цели можно применять следующие состав и режим работы:

серная кислота H_2SO_4 (удельный вес 1,84)	100 г/л
поваренная соль NaCl	14 - 20
анодная плотность тока D_a	3—5 а/дм ²
рабочая температура	15—25°
выдержка	до 5 мин.

В качестве катодов применяют рольный свинец.

Для удаления черновин и окалины с деталей из углеродистой и легированной стали различных марок после их термообработки применяют электролитический способ травления, не допускающий перетравливания металла. Сущность способа заключается

Таблица 8
Состав травильных растворов для нержавеющей стали ЭЯ-1

Характеристика стали	Состав и режим работы		Примечание
	Предварительное травление	Чистовое травление	
Листовая сталь после горячей прокатки и термической обработки	Серная кислота 6—90% весовых. Соляная кислота 2—40% весовых. Рабочая температура 60—75°	Азотная кислота 8—10% весовых. Плави́ковая кислота 0,5—1,0% весовых при 60—75°. Пассивирование: азотная кислота 20% объемных при 50—60°	—
Ленточная сталь в процессе изготовления холоднокатанной ленты	Соляная кислота 120% весовых. Рабочая температура 50—65°	Азотная кислота 8—10% весовых. Плави́ковая кислота 0,5—1,0% весовых при 55—65°	Рекомендуется для непрерывного травления
Листовая сталь после горячей прокатки и термической обработки	Соляная кислота 27% объемных. Серная кислота 23% объемных. Присадка 0,15% при 40—50°	Соляная кислота 47% объемных. Азотная кислота 5% объемных. Присадка 0,10% при 50—60°	При небольшом слое окалины можно применить только чистовое травление
Сталь различного профиля	Соляная кислота 50% объемных. Рабочая температура 60—70°. Выдержка 5—20 мин.	Соляная кислота 1—20% весовых. Азотная кислота 3—60% весовых. Рабочая температура 15—25°	Предварительное травление применяется для макроструктуры и пороков (волосовин, рыхлости и прочих дефектов)
Листовая сталь после горячей прокатки и термической обработки	Электролитическое травление переменным током. Серная кислота 20% объемных. Азотная кислота 20% объемных при 15—25°	—	Напряжение переменного тока 12—25 в. Плотность тока 5—10 а/дм ²

в гальваническом осаждении свинца на обнажающуюся поверхность металла во время его катодного травления. Свинец предохраняет очищенный металл от дальнейшего травления. Осевшую пленку свинца удаляют затем анодным путем. Электролит травления имеет следующую характеристику:

серная кислота H_2SO_4	10 мл
соляная кислота HCl	35 "
хлористый натрий $NaCl$	5 г
вода	1 л
рабочая температура	65—70°
катодная плотность тока D_k	7—10 а/дм ²
напряжение	до 12 в
выдержка	10—25 мин.

Детали завешивают на катодные штанги. Аноды (нерастворимые — из кремнистого чугуна и растворимые из сурьмянистого свинца) завешивают одновременно, в соотношении 1:1.

Пленка свинца получается тонкая, рыхлая и после травления может быть удалена в электролите следующего состава:

едкий натрий $NaOH$	45—50 г/л
сода кальцинированная Na_2CO_3	5) — 60 "
рабочая температура	15—25°
анодная плотность тока	3—5 а/дм ²
выдержка	5—7 мин.

Детали завешивают на анодные штанги. В качестве катодов применяют листовое железо.

Травление меди и ее сплавов для удаления пленок окислов обычно производят в два приема. Для предварительного травления применяют следующий состав:

азотная кислота (удельный вес 1,4)	1 л
серная кислота (удельный вес 1,84)	1 "
соль поваренная $NaCl$	1—2 г
рабочая температура	15—25°
выдержка	3—5 сек.

Окончательное, глянцевое травление производят в растворе следующего состава:

азотная кислота HNO_3 (удельный вес 1,4)	1 л
серная кислота H_2SO_4 (удельный вес 1,84)	1 "
соляная кислота HCl (удельный вес 1,19)	20 мл
сажа голландская	3—5 г
рабочая температура	15—25°
выдержка	1—2 сек.

При травлении в указанных выше растворах наблюдается усиленное выделение профессионально вредных окислов азота.

Поэтому травление допускается производить только при наличии хорошо оборудованной местной вентиляции. Травление производят путем кратковременного погружения деталей в травильные растворы, с немедленной промывкой в холодной проточной воде. Управление процессом требует большого навыка.

Более медленное травление можно производить в хромовокислом растворе:

хромпик $K_2Cr_2O_7$	50 г/л
серная кислота H_2SO_4 (удельный вес 1,84)	10
рабочая температура	15—25°
выдержка	5—10 мин.

Декапирование. Целью этой операции является удаление пленки окислов с очищенной и обезжиренной поверхности металла и легкое протравливание структуры металла для улучшения прочности его сцепления с покрывающим металлом. Декапирование применяют для чисто обработанных деталей, не имеющих окалины, ржавчины и черновин. Декапирование ни в коем случае не подменяет травления и является последней, заключительной операцией в процессе подготовки поверхности деталей к покрытию.

Декапирование производят путем кратковременного погружения деталей в слабый раствор кислот. Так, декапирование черных металлов производят в 3—5-процентном растворе серной или соляной кислоты, или лучше в смеси обеих кислот, с концентрацией каждой кислоты по 3—5%. Рабочая температура раствора 15—25°. Продолжительность погружения 3—5 сек. Материалом для ванны декапирования может служить вишплас или дерево. При декапировании выделение профессионально вредных газов отсутствует. Растворы ванны декапирования необходимо систематически проверять на отсутствие пленки жиров на поверхности, мути в растворе и кусков монтажной проволоки на дне ванны.

Подготовкой деталей под покрытия, а также окончательной обработкой деталей с целью придания им красивого декоративного вида может служить электрохимическое полирование.

Электрохимическое полирование стали и гальванических покрытий (медь, никель). По своей сущности электрополирование является анодным блестящим травлением металлов в специальных электролитах, сглаживающих поверхность металла за счет интенсивного растворения мельчайших выступов, шероховатостей и гребешков металла, при сохранении пассивности и малой растворимости мельчайших углублений, канавок и впадин.

Поверхность металла после электрохимического полирования приобретает интенсивный блеск. Электрополирование целесообразно применять для мерительного и режущего инструмента, при изготовлении металлографических шлифов, для создания декоративной внешности деталей оборудования и изделий широкого потребления. Электрополирование является одним из лучших способов подготовки деталей к гальваническим покрытиям, обеспечивая высокую прочность сцепления покрытия с полированной поверхностью. Электролиты полирования применяют также для снятия мелких заусенцев.

При современном состоянии технологии электрополирования этот процесс не может служить полной заменой механическому полированию, но во многих случаях либо заменяет его, либо сопутствует ему, существенно снижая трудоемкость полирования.

Электрополирование, как способ чистовой обработки металлов, наиболее целесообразно применять для деталей и изделий, предварительная механическая обработка которых производилась по 8-му и 10-му классам в соответствии с ГОСТ 2789—51. В этом случае чистота обработки электрополированием может быть повышена на 2—3 класса. При более грубой обработке металла, в пределах 4—7-го класса, электрополируемая поверхность приобретает блеск, чистота поверхности при этом повышается только на один класс.

Составы электролитов, применяемых для полирования углеродистой и легированных марок стали, приведены в табл. 9 [1]

Таблица 9

Характеристика электролитов для полирования стали

Наименование компонентов	Концентрация в весовых процентах	
	для углеродистых марок стали	для высоколегированных и нержавеющей марок стали
Ортофосфорная кислота H_3PO_4	65	40
Серная кислота H_2SO_4	15	40
Хромовый ангидрид CrO_3	6	3
Вода	14	17
Удельный вес готового электролита . .	1,74	1,65

Режим электрополирования для обоих составов электролитов:

анодная плотность тока D_a	40—80 а/дм ²
рабочая температура электролита	80—90°
выдержка	5—10 мин.

В качестве катодов применяют рольный свинец. Электролиты имеют хорошую рассеивающую способность. Конструкция ванн электрополирования подобна конструкции ванн хромирования. Приготовление электролита производят в следующей последовательности: в небольшом объеме воды растворяют требуемое количество хромового ангидрида. После растворения хромового ангидрида приливают фосфорную кислоту, а затем постепенно, при перемешивании, приливают серную кислоту. Полученный раствор прогревают при температуре 115—120° до получения указанного удельного веса. В процессе эксплуатации электролит выпаривается и его необходимо разбавлять водой. После каждой добавки воды необходимо перемешивание и прогревание электролита в течение 30—40 мин. при 110—120°. При правильной эксплуатации электролит полирования может служить до прохождения 150—200 а-час на 1 л. При дальнейшей эксплуатации начинает сказываться накопление трехвалентного хрома и растворяющихся солей железа. Предельное содержание трехвалентного хрома, в пересчете на Cr_2O_3 , не может превышать 2% по весу, после чего трехвалентный хром окисляют в самом электролите электрохимическим путем на аноде с изоляцией свинцовых катодов кислотоупорной стеклянной тканью или керамической пористой диафрагмой; проработку ведут при низкой плотности тока. Предельное насыщение электролита солями железа составляет около 7% по весу в пересчете на Fe_2O_3 . При этой концентрации железа электролит для полирования углеродистой стали приобретает удельный вес до 1,78, после чего электролит необходимо корректировать.

Для электрополирования меди и ее сплавов, а также медных покрытий применяют следующие состав и режим работы:

ортофосфорная кислота H_3PO_4 (удельный вес 1,6)	1200 г/л
хромовый ангидрид CrO_3	120 .
удельный вес готового электролита	1,60—1,61
рабочая температура	20—30°
анодная плотность тока D_a	35—50 а/дм ²
выдержка	0,5—2 мин.

В качестве катодов применяют листовую медь.

Электрополирование никелевых покрытий производят в следующем электролите:

серная кислота H_2SO_4 (удельный вес 1,8) . . .	1200 г/л
ортофосфорная кислота H_3PO_4 (удельный вес 1,5)	120—150 „
лимонная кислота	15—20 „
удельный вес готового электролита	1,65
рабочая температура	$25 \pm 5^\circ$
анодная плотность тока D_a	30—50 а/дм ²
выдержка	20—30 сек.

В качестве катодов применяют рольный свинец. Уменьшение толщины слоя никеля при полировании составляет 3—4 мк за 40 сек.¹

Продолжительность эксплуатации электролита составляет около 200 а-час на 1 л электролита, после чего в электролите имеет место большое накопление сернокислых солей никеля, кристаллизующихся на дне ванны.

Электролит обладает высокой рассеивающей способностью. К достоинствам электрополированных никелевых покрытий следует отнести высокий блеск, хорошую отражательную способность, достигающую 70%, продолжительность сохранения блеска, а также высокую прочность сцепления при последующем покрытии медью или хромом. К недостаткам электрополирования никелевых покрытий относится невозможность (при пользовании этим методом, в отличие от механического) скрыть дефекты шлифования и полирования основного металла, а также и дефекты самого покрытия.

Особо следует упомянуть об электролите для заточки режущего инструмента из углеродистой стали. Рекомендуются следующие состав и режим заточки:

ортофосфорная кислота H_3PO_4 (удельный вес 1,6) . . .	1 л
хромовый ангидрид CrO_3	20 г/л
удельный вес электролита	1,7
рабочая температура	$80 \pm 5^\circ$
анодная плотность тока D_a	100—120 а/дм ²
выдержка	5—10 сек.

В качестве катодов применяют пластинки свинца.

Несмотря на высокую плотность тока практическое осуществление заточки не встречает никаких затруднений вследствие того, что в момент заточки в электролит погружена только

¹ Электролиты и режимы для полирования меди и никеля разработаны НИФ и ПИ Минтрансаш.

узкая полоска лезвия, на глубину, не превышающую 1—2 мм. Поэтому общая сила тока на ванночку не превышает нескольких ампер.

Указанный способ заточки весьма производителен и может применяться для заточки лезвий безопасных и обычных бритв, ножей, хирургических инструментов и прочего режущего инструмента при условии, что угол затачиваемых плоскостей инструмента не превышает 20—25°.

Электролит устойчив в эксплуатации и корректировка его не представляет затруднений.

Своеобразное назначение имеет электролит для нанесения рисок и делений на поверхности стального мерительного инструмента. Его состав и режим работы:

хлористый аммоний NH_4Cl	60 г/л
железоаммиачные квасцы	30 "
рабочая температура	15—25°
анодная плотность тока D_a	20—25 а/дм ²
выдержка	от 1 мин. и выше.

В качестве катодов применяют рольный свинец.

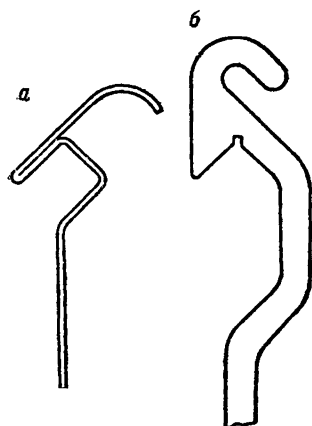
Изоляцию отдельных участков изделий, в целях предохранения от травления, производят асфальтовым лаком. В указанном электролите можно производить также художественное травление или гравирование по стали. В этом случае выдержка при травлении увеличивается в зависимости от требуемой глубины рисунка.

6. МОНТАЖ ДЕТАЛЕЙ НА ПРИСПОСОБЛЕНИЕ

Во многих случаях конструкция приспособлений имеет решающее значение для получения доброкачественных покрытий. Выбор конструкции в каждом отдельном случае зависит от конфигурации деталей, от объема программы цеха, габаритов ванн и прочих специфических величин, определяемых профилем производства. Так, при покрытии крупных деталей применяют индивидуальные для каждой детали подвесочные приспособления, а для однотипных деталей, имеющих небольшой вес и малую площадь покрытия, используются многоместные подвески. Для обоих типов существует большое количество конструкций, которые почти для всех видов покрытий имеют общие основные конструктивные элементы. Рассмотрение отдельных конструктивных особенностей подвесок может иметь место лишь при наличии конкретных деталей.

Тем не менее следует указать общие положения при конструировании подвесок, являющиеся обязательными для всех видов покрытий.

1. При выборе материала для подвесок следует учесть, что единственным металлом, технологически пригодным для эксплуатации подвесок, следует признать железо. Применение для этой цели меди, латуни или алюминия не может быть рекомендовано, несмотря на сравнительно более высокую их электропровод-



Фиг. 11. Конструкция контактного крюка для подвески:

а — ручное завешивание; б — за-
вешивание на тельфере.

ность. Действительно, эти металлы растворимы в электролитах обезжиривания (особенно во время анодного переключения), в растворах травления и декапирования и в электролитах покрытий. Особенно чувствителен к примесям этих металлов никелевый электролит. При использовании железных подвесок растворение железа в различных электролитах и растворах также имеет место, но примесь железа в них наименее вредна по сравнению со всеми остальными металлами.

2. Сечение подвесок необходимо рассчитывать на соответствующую электропроводность, особенно при хромировании, принимая для железа $0,7—1,0 \text{ а/мм}^2$ сечения подвесок.

3. Подвесные крюки приспособлений должны обеспечивать хороший контакт с катодной штангой, должны быть удобны для завешивания и выгрузки, а также должны иметь возможно большую площадь касания с катодной штангой. Рациональная форма подвесного крюка изображена на фиг. 11.

Длина подвески должна быть такова, чтобы расстояние от деталей до дна ванны было не менее $150—200 \text{ мм}$.

4. В целях снижения непроизводительных потерь постоянного тока и осаждаемых цветных металлов, а также для сохранности подвесок и уменьшения примесей железа в электролитах все нерабочие участки подвесок следует изолировать многократным покрытием полихлорвиниловым или перхлорвиниловым лаком.

Для этой же цели применяют также гуммирование подвесок

и изоляцию цапон-лаком, кино пленкой, пластиком, полихлорвиниловой лентой и стеклянной тканью.

5. При размещении на стойке подвески зажимных или подвесных крючков необходимо учитывать два существенных фактора, определяющих качество покрытия: расположение деталей в подвесках должно быть таким, чтобы детали не экранировали взаимно друг друга, а также чтобы возможность „газовых мешков“ в различных полостях деталей была полностью исключена.

6. В случае покрытия внутренних поверхностей деталей большей частью целесообразно применение специальных внутренних анодов.

ГЛАВА 3

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

7. ЦИНКОВАНИЕ

Физико-химические свойства покрытия и область его применения

Гальванически осажденный цинк имеет светлосерый цвет с голубоватым оттенком. Удельный вес цинка 7,1. Температура плавления 419° . Твердость электролитического цинка 50—60 НВ. При $100\text{—}150^{\circ}$ цинк легко может быть прокован и прокатан. При повышении температуры до 200° он приобретает высокую хрупкость. Атомный вес 65,4. Валентность — 2. Нормальный потенциал — 0,76 в. Электрохимический эквивалент — 1,22 г/а-час.

По своим химическим свойствам цинк весьма активен и неустойчив, легко реагирует со всеми неорганическими и органическими кислотами, со щелочами и сернистыми соединениями. На воздухе легко тускнеет, покрываясь пленкой основных углекислых солей.

Нормальный потенциал цинка электроотрицательнее железа ($-0,76$ в по сравнению с железом, имеющим потенциал $-0,44$ в). Поэтому цинковое покрытие в паре железо — цинк служит анодом и, следовательно, защищает железо от коррозии не только механически, но и электрохимически. Указанные выше свойства цинкового покрытия определяют и области его применения. Так, наибольшее применение цинк получил в целях защиты от атмосферной коррозии и от коррозии в пресной воде при невысоких температурах. Общеизвестным является применение цинкования для кровельного железа, водопроводных труб, проволоки и прочих изделий из черных металлов. Хорошие результаты дает цинкование железа, соприкасающегося с нефтепродуктами, не содержащими сернистых соединений.

Толщина слоя цинка, необходимая для защиты, зависит от условий эксплуатации изделий.

Скорость разрушения цинка при эксплуатации в слабо агрессивных условиях атмосферной коррозии, например, в помещениях с умеренной влажностью или в атмосфере сельской местности, составляет от 1,0 до 1,3 *мк* в год. В атмосфере промышленных районов эти потери достигают 6 *мк* в год.

В жестких коррозионных условиях, например, в баках для горячей воды и прочих водяных резервуарах, скорость разрушения может доходить до 8 *мк* в год.

Поэтому, в соответствии с ГОСТ 2248—43, для гарантийной сохранности оцинкованных изделий в течение нескольких лет, толщина слоя цинка должна колебаться в следующих пределах:

для легких условий коррозии (лс)	7—12 <i>мк</i>
для средних условий коррозии (сс)	15—20 „
для жестких условий коррозии (жс)	30—50 „

Материалы и аноды

Ниже приведена характеристика основных материалов, необходимых для приготовления и корректирования электролитов цинкования.

Скись цинка ZnO . Молекулярный вес 81,4. Удельный вес 5,42. Белый порошок, не растворимый в воде. Применяется при изготовлении и корректировке цианистых и цинкатных электролитов. Возможные вредные примеси — соли свинца и меди.

Едкий натрий $NaOH$. Молекулярный вес 40. Удельный вес 2. Плавная кристаллическая масса белого цвета. Растворимость в воде на холоде свыше 1000 *г/л*. Применяется при изготовлении и корректировке цианистых и цинкатных электролитов. По ОСТ 5254 может содержать примеси соды, поваренной соли и окислов железа.

Цианистый натрий $NaCN$. Молекулярный вес 49. Порошок белого цвета. Растворимость в воде при 20° около 600 *г/л*. Применяется при изготовлении и корректировке цианистых электролитов цинкования. Весьма ядовит. Может содержать примеси соды, едкого натрия и окислов железа.

Серноокислый цинк $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Молекулярный вес 287,6. Удельный вес 2. Белый кристаллический порошок. Растворимость в воде при 20° свыше 900 *г/л*. Применяется при составлении кислого электролита цинкования. По ОСТ 3234 может содержать примеси FeO не свыше 0,15% и свободной H_2SO_4 до 0,5%.

Алюминиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Молекулярный вес 474,5. Удельный вес 1,65. Бесцветная кристаллическая масса. Растворимость на холоде около 50 г/л. По ГОСТ 362 содержат нерастворимых примесей не более 0,01%. Применяются при составлении кислых электролитов как буферное соединение. Могут быть заменены сернокислым алюминием (ОСТ 8180).

Декстрин. Удельный вес 1,04. Желтый порошок. Растворимость в горячей воде около 100 г/л. Наличие нерастворимой мути свидетельствует о недоброкачественности декстрина. Применяется при составлении и корректировке кислых электролитов.

О натриевой соли дисульфонафталиновой кислоты (блескообразователе) см. п. 12, стр. 101.

Аноды. Для цинкования применяют прокатанные цинковые аноды марки Ц-0 и Ц-1. Удельный вес 7,1. Температура плавления 419°. По ГОСТ 1180—41 аноды должны быть ровно обрезаны и не должны иметь трещин и паралин, содержание цинка должно быть не менее 99,8. Размеры анодов и содержание примесей указаны в табл. 10.

Таблица 10

Характеристика цинковых анодов по ГОСТ 1180—41

Размеры в мм	Допускаемое содержание примесей в ‰
1000×500×5	Общее содержание примесей не более 0,2. Из них: Pb не более 0,03 Fe „ „ 0,07 Cd „ „ 0,02 Sn „ „ 0,002 Cu „ „ 0,002 As „ „ 0,005 Sb „ „ 0,005 Bi „ „ 0,002
500×500×6	
900×300×6	
1000×500×6	
900×600×6	
900×120×8	
900×320×8	
900×500×8	
600×120×10	
450×200×10	
800×500×10	
450×200×12	
700×500×12	

Площадь анодов должна быть в среднем вдвое больше площади покрываемых деталей.

Наилучшим видом подготовки при покрытии цинком следует считать сухую или водную пескоструйную очистку. Лишь при отсутствии этих способов подготовки, или при наличии точных размеров деталей, а также повышенных требований к внешнему виду изделий применяют обезжиривание и травление или декапирование.

Электролиты для цинкования

Существующие электролиты для цинкования по своему составу разделяются на кислые и щелочные. Не касаясь всех особенностей, характеризующих эти виды электролитов, следует указать на их важнейшее технологическое различие, заключающееся в том, что кислые электролиты обладают гораздо более низкой рассеивающей способностью, чем щелочные.

Поэтому для покрытия слабо профилированных деталей следует применять кислые электролиты, а при покрытии деталей сложной конфигурации необходимо пользоваться щелочными электролитами.

Из большого числа существующих составов кислых электролитов ниже приведены два наиболее часто применяемых. Так, для получения светлых матовых покрытий можно рекомендовать следующие состав и режим наботы:

сернокислый цинк $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200—300 г/л
сернокислый натрий $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50—100 „
алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	40—45 „
декстрин	80—10 „
рабочая температура	15—25°
кислотность pH	3,5—4,2
катодная плотность тока D_k	1—2 а/дм ²
выход по току η	96—98%

Вместо квасцов может быть введен сернокислый алюминий в количестве 30—35 г/л.

При перемешивании электролита сжатым воздухом плотность тока может быть утроена. Расход воздуха должен быть 0,10—0,15 л/мин на 1 л электролита.

Для получения блестящих цинковых покрытий при высоких плотностях тока рекомендуется электролит, разработанный Н. Т. Кудрявцевым:

сернокислый цинк $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	215—430 г/л
сернокислый алюминий $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	30—35 "
сернокислый натрий $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50—150 "
натриевая соль дисульфонафталиновой кислоты	2—3 "
рабочая температура	15—25°
кислотность pH	3,8—4,4
катодная плотность тока D_k	3—8 а/дм ²
выход по току η	95—98%

Необходимо перемешивание электролита сжатым воздухом и фильтрование (лучше непрерывное).

При составлении кислых электролитов каждый из компонентов растворяют в отдельности, растворы их декантируют и сливают в ванну цинкования, которую затем доливают водой до рабочего уровня. Только приготовление натриевой соли дисульфонафталиновой кислоты производят по специальному режиму, указанному в п. 12 стр. 101.

В свежеприготовленном электролите проверяют кислотность, в случае необходимости корректируют ее 2—3-процентным раствором серной кислоты или щелочи и прорабатывают электролит на случайных катодах до получения светлых и гладких осадков.

Корректировка электролитов заключается главным образом в поддержании требуемой pH , которая в процессе эксплуатации постепенно повышается. Концентрация сернокислого цинка в электролите обычно не изменяется, так как расход его восполняется за счет растворения анодов. Остальные компоненты добавляют на основании анализа, за исключением декстрина, который вводят сообразуясь с внешним видом покрытий.

К основным неполадкам кислых электролитов относится образование темных и крупнокристаллических покрытий; это обычно наблюдается при высокой pH электролита, либо завышенной плотности тока. Темные и губчатые покрытия связаны с наличием примесей тяжелых металлов (чаще всего меди) в электролите. Светлые и рыхлые покрытия образуются при низкой pH электролита, а получение светлых, но твердых и шероховатых покрытий, указывает на содержание в электролите анодного шлама, находящегося во взвешенном состоянии.

Из щелочных электролитов наиболее высокую рассеивающую способность имеют цианистые. Цинковые покрытия, полученные

из цианистых электролитов, характеризуются более мелкой структурой и обычно значительно светлее, чем полученные из кислых электролитов.

Ниже приводятся практически проверенные составы электролитов и режимы работы.

а) Электролит для цинкования в стационарных и колокольного типа ваннах:

окись цинка ZnO	40—45 г/л
цианистый натрий $NaCN$	80—85 "
едкий натрий $NaOH$	40—60 "
рабочая температура	15—25°
плотность тока D_k	1,5—2,0 а/дм ²
выход по току	75—80%/о

б) Для покрытия деталей глубокого профиля рекомендуются следующие состав и режим работы:

окись цинка ZnO	4—10 г/л
цианистый натрий $NaCN$	15—40 "
едкий натрий $NaOH$	8—24 "
рабочая температура	30—40°
плотность тока D_k	0,5—2,0 а/дм ²
выход по току	75—80%/о

Широкое применение имеет электролит блестящего цинкования, разработанный лабораторией ВИАМ:

окись цинка ZnO	40—45 г/л
цианистый натрий $NaCN$	75—85 "
едкий натрий $NaOH$	70—85 "
глицерин	3—5 "
сернистый натрий Na_2S	0,5—5 "
рабочая температура	15—25°
плотность тока D_k	4—5 а/дм ² ,
а при механическом перемешивании до	10—12 а/дм ²
выход по току	80—85%/о

Цинковое покрытие, полученное непосредственно после электролита, имеет матовый желтоватый оттенок. Блестящую поверхность оно приобретает после промывания в холодной проточной воде, погружения на 2—3 сек. в 3-процентный раствор азотной кислоты, вторичного промывания в воде и пассивирования в 5-процентном растворе хромового ангидрида также в течение 2—3 сек., с последующей промывкой и сушкой. Уменьшение толщины слоя цинка при такой обработке составляет около одного микрона.

Составление цианистых электролитов производят в следующей последовательности: растворение цианистого натрия и едкого

натрия производят отдельно, в железных баках, затем декантируют растворы в общий сборник, подогревают и при энергичном перемешивании приливают водную взвесь окиси цинка или свежесоажденный гидрат окиси цинка. После растворения окиси цинка раствору дают отстояться, декантируют его в ванну цинкования и доводят полученный электролит до рабочего уровня.

При составлении электролита блестящего цинкования ВИАМ вводят, кроме того, глицерин и осаждают возможные примеси тяжелых металлов добавкой сернистого натрия.

Проработка первых двух электролитов для избавления от примесей тяжелых металлов производится на случайных катодах до получения светлых, гладких и плотных покрытий.

Для электролита ВИАМ специальной проработки не требуется.

Корректировка цианистых электролитов заключается, главным образом, в частых, систематических добавках цианистого натрия и едкого натрия, производимых по результатам анализа. Окись цинка добавляют гораздо реже. Перед добавлением она растворяется в цианистом или едком натрии. Добавки глицерина и сульфида производят на основании внешнего вида покрытий.

Для устойчивой эксплуатации электролитов общая площадь анодов должна быть вдвое больше средней площади деталей, одновременно покрываемых в ванне.

Наличие цианидов и заметное газовыделение во время осаждения требуют применения бортовой вентиляции.

Основными неполадками при эксплуатации цианистых электролитов следует считать хрупкость покрытий, зависящую от загрязнения органическими примесями. Она устраняется введением активированного древесного угля в количестве 0,5—1,0 г/л и проработкой электролита при малой плотности тока.

Темный цвет покрытий зависит от примеси тяжелых металлов (меди, свинца) и устраняется проработкой электролита при малой плотности тока и добавками сернистого натрия. Сильное газовыделение на катоде при нормальной плотности тока и малая толщина слоя цинка указывают на избыток цианистого или едкого натрия и устраняются введением окиси цинка. Пассивирование анодов с покрытием их белым налетом и снижение концентрации цинковых солей в электролите имеют место при недостатке цианистого и едкого натрия или при весьма малой площади анодов. Грубые крупнокристаллические покрытия наблюдаются при накоплении карбонатов свыше 60 г/л. Удаление

карбонатов, находящихся главным образом в виде соды, производят путем выпаривания части электролита с последующим охлаждением и выделением соды в форме белых, рыхлых кристаллов.

Высокая профессиональная вредность цианистых электролитов привела к разработке безвредных щелочных электролитов. Производственное применение получил цинкатыный электролит проф. Н. Т. Кудрявцева:

окись цинка ZnO	4—12	г/л
едкий натрий $NaOH$	60—90	"
станнат натрия $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	0,15—0,25	"
рабочая температура	50°	
плотность тока D_k	0,3—1,2	а/дм ²
выход по току	95%	

В этом электролите состав по нижнему пределу концентрации компонентов пригоден для покрытия профилированных деталей.

При высшей концентрации солей рассеивающая способность электролита снижается. Составление и корректировка этого электролита по данным анализа не сложны и не требуют специальных указаний.

То же назначение имеет аммиачный электролит, предложенный проф. А. И. Левиным:

сернокислый цинк $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	30	г/л
сернокислый аммоний $(NH_4)_2SO_4$	40	"
аммиак NH_4OH свободный	30—50	"
борная кислота H_3BO_3	20	"
клей столярный	1—2	"
рабочая температура	15—20°	
плотность тока D_k	1,0	а/дм ²
выход по току	95%	

Электролит имеет хорошую рассеивающую способность. Корректировка его заключается главным образом в поддержании требуемой концентрации аммиака.

При определении времени, необходимого для наращивания слоя заданной толщины, следует пользоваться данными табл. 11.

Таблица 11

Скорость осаждения цинка в мк/час при различных значениях плотностей тока и выхода по току

Плотность тока в а/дм^2	Выход по току в %			
	80	85	90	95
1	13,7	14,1	15,5	16,4
2	27,6	29,3	31,0	32,6
3	41,3	43,9	46,5	49,2
4	55,1	58,5	62,0	65,6
5	68,6	73,0	77,5	82,0
6	82,6	87,8	93,0	98,4
7	96,1	102,3	108,3	114,8
8	110,0	117,0	124,0	131,2
9	123,5	131,5	139,5	147,6
10	137,5	145,0	155,0	164,0

Так, например, требуется определить время выдержки для получения слоя цинка в 20 мк из кислого электролита, при плотности тока 5 а/дм^2 и выходе по току 95%. По таблице находим, что при 5 а/дм^2 и выходе по току 95% осаждается 82 мк/час , откуда 20 мк требуют около 15 мин.

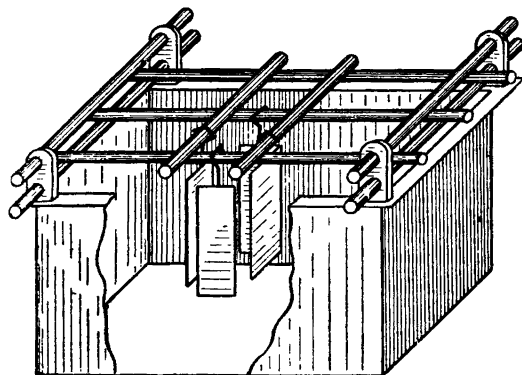
Частные случаи цинкования. Оборудование и оснастка

Конструкция стационарной ванны цинкования не имеет никаких специфических особенностей, отличающих ее от ванн для прочих гальванических покрытий. В тех случаях, когда необходимо произвести, например, покрытие наружных цилиндрических поверхностей равномерным слоем, полезно применить клеточное расположение анодов, как это изображено на фиг. 12. Перемешивание кислых электролитов производят сжатым воздухом, посредством барботера, расположенного по дну ванны параллельно катодной штанге. Для этой же цели может служить механическая мешалка, простейшая конструкция которой изображена на фиг. 13.

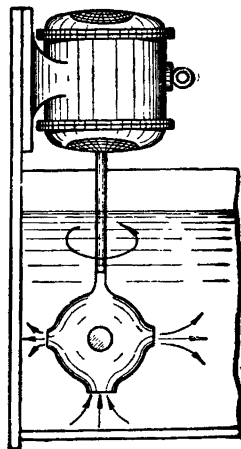
Обычно цинкование труб необходимо производить с одно-временным покрытием наружных и внутренних поверхностей. В этом случае для правильного регулирования толщины слоя

на обеих поверхностях целесообразным является применение двойной регулировки силы тока посредством специального регулировочного щита, схема которого приведена на фиг. 14.

В тех случаях, когда трубы подлежат цинкованию только по внутренним поверхностям, ванны покрытия могут отсутствовать и цинкование производят с принудительной циркуляцией электролита по трубам посредством насоса, как это указано на фиг. 15.



Фиг. 12. Клеточное расположение анодов.



Фиг. 13. Механическая мешалка для перемешивания электролитов (схема действия).

Плотность тока при этом, в зависимости от скорости потока электролита, может быть значительно повышена.

Для покрытия мелких крепежных деталей применяют колокольные ванны. Характеристика ванн, выполняемых по чертежам „Металлохимзащиты“, приведена в табл. 12.

Таблица 12

Характеристика колокольных ванн

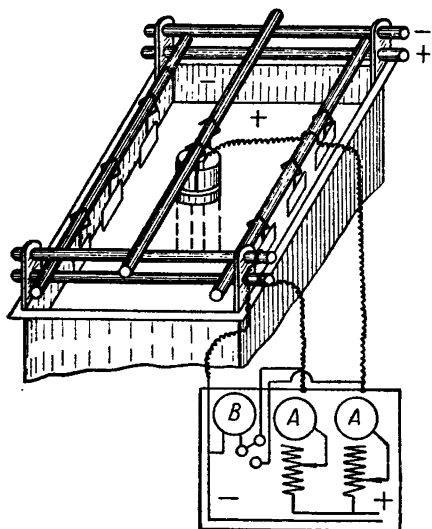
Загрузка деталей в кг	Рабочая емкость электролита в л	Материал футеровки	Способ загрузки деталей	Скорость вращения колокола в об/мин	Тип мотора	Мощность мотора в квт
1—2	5—7	Целлулоид или винипласт	Снятие колокола	11	И-1016	0,25
5—7	25—30	Резина или винипласт	Наклон колокола	10	АД	0,45
10—15	50—60	То же	То же	10	АД 21/6	0,55

Большим недостатком стандартных колокольных ванн является наличие скользящего контакта на кольцевой катодной шине ванны.

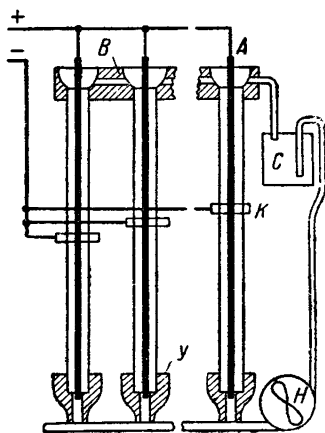
Применение некоторыми предприятиями жесткого постоянного контакта обоих полюсов следует признать более рациональным.

Принцип соединения контактов в обоих случаях приведен на фиг. 16.

Для массового покрытия очень мелких деталей пользуются ваннами с вращающимся барабаном. Одновременная загрузка деталей в барабан, в зависимости от его размеров, может доходить до 100—150 кг.



Фиг. 14. Электрическая схема одновременного регулирования анодной плотности тока на внутренней и наружной поверхностях цилиндра.



Фиг. 15. Схема установки для цинкования внутренней поверхности труб.

А — внутренние аноды; К — хомуты катодных контактов; У — нижние уплотнительные насадки; В — верхние уплотнительные насадки; С — сборник электролита; Н — насос.

При определении времени выдержки деталей, покрываемых в колоколах или барабанах, исходят не из плотности тока, а из силы тока, принятой на ванну, площади покрываемых деталей и заданной толщины слоя цинка.

Электрохимический эквивалент цинка равен 1,22. Следовательно, при выходе по току 100% ток силой 1 а должен осадить в течение одного часа 1,22 г цинка. Выход по току для колокольных ванн и барабанов практически не превышает 80—85%, в результате чего 1 а-час осаждаст 1 г цинка.

Формула, определяющая время выдержки партии деталей в ванне, имеет следующий вид:

$$t = \frac{s \cdot b \cdot 7,1}{a} \text{ час,}$$

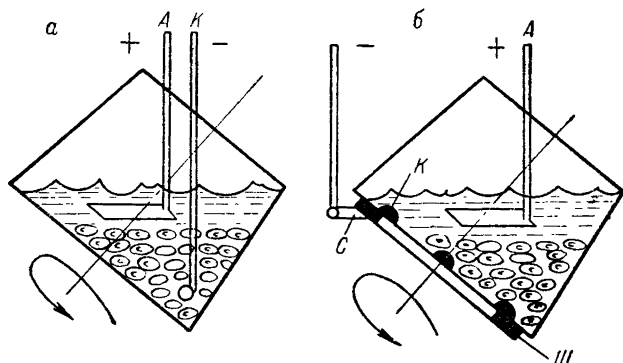
где t — выдержка в час.;

s — общая площадь покрытия в см^2 ;

b — толщина слоя цинка в см ;

7,1 — удельный вес цинка;

a — сила тока в a .



Фиг. 16. Схема питания колокольных ванн постоянным током:

a — с постоянным катодным контактом K ; b — со скользящим катодным контактом C ; $Ш$ — наружная кольцевая шина; A — неподвижный анод.

Дополнительная обработка цинковых покрытий

В связи со слабой химической стойкостью цинка гальванически осажденные цинковые покрытия часто пассивируют, создавая на их поверхности дополнительную пленку, улучшающую коррозионную стойкость цинка. Из многих существующих способов ниже приведены наиболее простые и проверенные. Так, одним из способов пассивирования является погружение оцинкованных деталей в хромовый раствор:

хромовый ангидрид CrO_3	150—160 г/л
серная кислота H_2SO_4	15—20 мл/л
азотная кислота HNO_3	15—20 "
рабочая температура	15—20°
выдержка	5—15 сек.

После пассивирования детали промывают в холодной воде и просушивают сжатым воздухом. Пассивная пленка имеет

желтый цвет с радужными стенками и практически не изменяет толщины слоя цинка. Корректировку раствора производят главным образом серной кислотой, поддерживая требуемую кислотность раствора. Обработка цинковых покрытий по этому способу увеличивает их коррозионную стойкость в 5—6 раз.

Хорошие результаты дает обработка цинка и его сплавов в следующем растворе.

азотнокислый кальций $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	70—80 г/л
ортофосфорная кислота H_3PO_4	1—2 "
рабочая температура	$70 \pm 5^\circ$
выдержка	30—40 мин.

Пленка имеет темносерый цвет и обладает хорошей механической прочностью.

Большое увеличение коррозионной стойкости имеет место при кратковременном цинковании стальных деталей по предварительно фосфатированной поверхности. В этом случае пористость фосфатной пленки, видимо, полностью уничтожается последующим цинковым покрытием. Поверхность после покрытия приобретает серый цвет и высокую коррозионную устойчивость.

Для получения декоративных цинковых покрытий можно применять электрополирование цинковых и оцинкованных деталей в следующем электролите:

серная кислота H_2SO_4	150 г/л
хромовый ангидрид	4
рабочая температура	$15-25^\circ$
анодная плотность тока D_a	$15-20 \text{ а/д.м}^2$
выдержка	1—2 мин.
катоды	свинцовые

Электрополированная поверхность напоминает по внешности хромированную и сравнительно медленно тускнеет.

Удаление недоброкачественных цинковых покрытий производят путем стравливания слоя цинка в слабой серной кислоте либо если кислотное травление нежелательно, в подогретом растворе едкого натрия. Поверхность стали в обоих случаях темнеет, и для повторения покрытия ее необходимо декапировать, а иногда и крацевать.

Качество цинковых покрытий проверяют путем внешнего осмотра на отсутствие вздутий, непокрытых участков, хрупких и губчатых покрытий и прочих внешних дефектов. Толщину слоя цинка проверяют по ГОСТ 2390—44 капельным или струйным методом. Определение пористости цинковых покрытий производят по ГОСТ 3265—46 путем анодной обработки.

8. КАДМИРОВАНИЕ

Физико-химические свойства покрытия и область его применения

Кадмий — мягкий, пластичный и ковкий металл с серебристым оттенком. Атомный вес 112,4, валентность 2, нормальный потенциал — 0,4 в, электрохимический эквивалент 2,1 г/а-час.

Удельный вес кадмия 8,6, температура плавления 321°. Кадмий легко полируется и в сухом воздухе долго сохраняет металлический блеск. Во влажной атмосфере покрывается плотной тонкой пленкой, предохраняющей его от дальнейшего окисления. Соли и пары кадмия ядовиты. Поэтому отливку анодов из кадмия следует производить под тягой, не повышая температуру расплавленного металла выше 350°.

По своим химическим свойствам кадмий близок к цинку, но не растворяется в щелочах и медленнее реагирует с кислотами. Кадмий более дорогой металл, чем цинк. Хорошо защищает железо от коррозии в морской воде, что и определяет его основную область применения. Толщина слоя кадмия для этой цели колеблется в пределах от 20 до 50 мк.

Благодаря его пластичности кадмий часто применяют для защиты резьб. В этом случае толщина покрытия не превышает 5—8 мк.

Материалы и аноды

Серноокислый кадмий $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$. Молекулярный вес 256,5. Удельный вес 3,1. Белые кристаллы. Растворимость в воде при 20° около 400 г/л. Применяется при составлении кислых электролитов кадмирования. По ОСТ 5015 может содержать примеси Pb до 0,05%, Fe и Zn до 0,02% и Cu до 0,01%.

Оксид кадмия CdO . Молекулярный вес 128,4. Удельный вес 8,1. Бурый порошок. Не растворим в воде и в едком натрии. Применяется при составлении цианистых электролитов кадмирования. По ГОСТ 797—41 содержит примеси Cu, Fe и Al не более чем по 0,1% каждого, а Pb и Sn не более чем по 0,07%.

Описание едкого натрия NaOH , цианистого натрия NaCN и квасцов алюминиевых $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ приведено в п. 7, стр. 45.

Клей столярный. Удельный вес 1,4, лучший сорт мездровый плиточный. Плитки должны быть гладкими, блестящими и хрупкими. При просвечивании — цвет от желтого до коричневого. Применяется для повышения мелкокристалличности покры-

тий в кислых электролитах кадмирования, лужения и свинцевания. По ОСТ 2138 должен иметь влажность не выше 17⁰/₀.

Аноды кадмиевые. Марка К-0 и К-1. Удельный вес 8,6. Температура плавления 321°. Размеры анодов: длина 500 мм, ширина 150 и 300 мм, толщина от 4 до 15 мм. По ГОСТ В-1468—42 содержат примеси Pb, Sn, Ag и As не более 0,02⁰/₀.

Технология кадмирования

Технологический процесс кадмирования и, в частности, подготовка к покрытию выполняется по общей схеме технологического процесса защитных покрытий.

Существующие электролиты кадмирования разделяются на цианистые и кислые. Цианистые электролиты обладают высокой рассеивающей способностью и дают плотные блестящие и мелкокристаллические покрытия. Состав и режим работы общепринятого цианистого электролита приведен ниже:

окись кадмия CdO	40 г/л
или серноокислый кадмий $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$	80 "
цианистый натрий NaCN	150—175 г/л
серноокислый натрий $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	40—50 "
едкий натрий NaOH	15—20 "
серноокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1—1,5 "
сульфитный щелок	8—10 "
или сульфированное касторовое масло	8—10 "
рабочая температура	45—25°
плотность тока D_k	2—4 а/дм ²
выход по току	95 ⁰ / ₀

При составлении электролита следует учитывать, что растворение окиси кадмия в цианистом натрии, так же как растворение всяких окислов и нерастворимых в воде солей, происходит хорошо только при наличии свежееосажденных продуктов реакции. Поэтому лучше пользоваться серноокислым кадмием, осаждая его едким натрием в виде гидрата окиси кадмия и затем растворяя свежееосажденный и отфильтрованный гидрат окиси кадмия в цианистом натрии.

Серноокислый натрий, едкий натрий и серноокислый никель растворяют отдельно и приливают к раствору комплексных солей кадмия.

Сульфитный щелок, являющийся отходом при производстве целлюлозы, представляет собой вязкую, густую массу темнокоричневого цвета, растворимую в воде. При добавке сульфитного щелока его растворяют в горячей воде, проверяют на отсутствие кислой реакции и вводят в электролит. Сульфированное касторовое масло готовят путем постепенного приливания креп-

кой серной кислоты к касторовому маслу, исходя из расчета: одна часть серной кислоты на четыре части масла. Процесс сульфирования ведут при непрерывном перемешивании до прекращения выделения пузырьков газа, затем дают отстояться 10—12 час., нейтрализуют едким натрием и вводят в электролит.

При отсутствии солей кадмия электролит можно составлять путем анодного растворения металлического кадмия в растворе цианистого натрия концентрацией 120—150 г/л с применением пористых диафрагм. В качестве катодов применяют железные стержни, помещая их в пористые сосуды с 5-процентным раствором NaOH. Процесс растворения идет медленно и требует 17—18 а-час на каждый литр электролита. Проще и быстрее приготовить свежесоздаденный гидрат окиси кадмия растворением металлического кадмия в серной кислоте, с последующей обработкой сернокислого раствора едким натрием.

Цианистый электролит кадмирования после составления не требует проработки и может быть немедленно пущен в эксплуатацию.

Корректировка электролита заключается, в основном, в систематических добавках цианистого натрия и едкого натрия по результатам анализа. Добавки сернокислого никеля, в целях увеличения блеска покрытий, и сульфитного щелока, для улучшения структуры покрытия, производят, руководствуясь внешним видом покрытий.

Основными неполадками являются: хрупкость покрытий, происходящая при недостатке NaOH в электролите, темный цвет покрытий, связанный с наличием примесей тяжелых металлов и устраняемый проработкой, либо темный цвет покрытий и анодов, зависящий от недостатка NaCN и NaOH в электролите.

Кислые электролиты обладают низкой рассеивающей способностью и дают сравнительно более крупнокристаллические покрытия. Поэтому наиболее частая область их применения — покрытие в целях создания пластичной смазки на крепежных деталях. Ниже приведены кислые электролиты, дающие покрытия удовлетворительного качества:

сернокислый кадмий $\text{CdSO}_4 \cdot 8/4\text{H}_2\text{O}$	60—65 г/л
сернокислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	30—35 "
сернокислый алюминий $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	25—30 "
клей столярный	0,5—0,7 "
рабочая температура	15—25°
плотность тока D_k	0,5 а/дм ²
кислотность pH	3,5—4
выход по току	95%/о

Указанный электролит не требует подогревания и перемешивания. Более ускоренное осаждение светлых покрытий можно производить в следующем электролите.

сернокислый кадмий $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$	80—100 г/л
сернокислый натрий $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	45—50 "
серная кислота H_2SO_4	40—50 "
фенол или крезол	2—3 "
клей столярный	2—3 "
рабочая температура	15—25°
плотность тока D_k	1—2 а/дм ²
выход по току	95%/

Электролит требует перемешивания сжатым воздухом. Добавки фенола производят с предварительным его сульфированием.

Для работы при высоких плотностях тока можно применять следующий электролит:

борфтористоводородный кадмий $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$. . .	140—145 г/л
борфтористоводородная кислота HBF_4 . . .	33—37 "
клей столярный	1—2 "
рабочая температура	50—55°
плотность тока D_k	до 10 а/дм ²
выход по току	95%/

При пользовании электролитом необходимо его перемешивание. Приготовление борфтористоводородной кислоты указано в п. 10 „Свинцевание“, стр. 77.

При определении времени, необходимого для наращивания слоя покрытия заданной толщины, следует пользоваться данными табл. 13.

Таблица 13

Скорость осаждения кадмия в *мк/час* при различных величинах плотности и выхода по току

Плотность тока а/дм ²	Выход по току в %			
	80	85	90	95
0,5	9,7	10,3	10,9	11,5
1	19,4	20,6	21,8	23,1
2	38,7	41,1	43,6	46,2
3	58,3	62,0	65,4	69,3
4	77,6	82,5	87,2	92,4
5	96,8	102,8	109,0	115,5
10	194,0	206,0	218,0	231,0

Так, например, для осаждения слоя кадмия толщиной 40 мк из цианистого электролита при $D_k = 2 \text{ а/дм}^2$ и выходе по току 95%₀ требуется 52 мин.

Пассивирование кадмиевых покрытий производят в следующем растворе:

хромовый ангидрид CrO_3	150 г/л
серная кислота H_2SO_4	4
рабочая температура	15—25°
выдержка	30—60 сек.

После погружения в указанный раствор детали промывают в холодной воде и сушат сжатым воздухом.

Удаление недоброкачественных покрытий производят в 10—15-процентном растворе азотнокислого аммония $\text{NH}_4\cdot\text{NO}_3$ при температуре 15—25°.

Качество покрытий кадмием проверяют путем внешнего осмотра на отсутствие непокрытых участков, вздутий, хрупких и губчатых покрытий и прочих дефектов, ухудшающих антикоррозионные свойства покрытия. Толщину покрытий определяют капельным или струйным способом [13, 18].

Пористость покрытий может быть проверена посредством наложения в течение 3—5 мин. полоски фильтровальной бумаги, смоченной 1-процентным раствором железосинеродистого калия $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

9. ЛУЖЕНИЕ

Физико-химические свойства покрытия и области его применения

Олово является серебристо-белым ковким металлом кристаллического строения. Атомный вес 118,7, валентность — 2 и 4. Нормальный потенциал $\text{Sn}^{--} - 0,14 \text{ в}$. Электрохимический эквивалент $\text{Sn}^{++++} 1,108$ и $\text{Sn}^{++} 2,214 \text{ г/а-час}$. Удельный вес олова равен 7,3, температура плавления 232°.

При сгибании прутка металла ясно слышен характерный треск, происходящий от разрыва кристаллов олова по плоскостям спайности. При низких температурах олово видоизменяется в так называемое серое олово, с удельным весом 5,75, увеличиваясь в объеме и рассыпаясь при этом в порошок. Это явление носит название „оловянной чумы“.

Под действием воздуха и влаги олово не окисляется. Слабые минеральные и органические кислоты на холоду не реагируют с оловом. Разбавленные растворы серной, соляной и азотной кислот взаимодействуют с оловом весьма медленно.

Крепкая азотная кислота совсем не растворяет олова.

Крепкие растворы едких щелочей при кипячении растворяют олово с образованием станнатов. В гальванической паре Sn—Fe железо является анодом и, следовательно, оловянное покрытие не может служить надежной защитой от коррозии. Но в кислых органических средах, например, в консервированных пищевых продуктах, потенциал олова может стать более электроотрицательным, чем железо и, являясь по отношению к нему анодом, может защищать железо и электрохимически. Тем не менее, надежным защитным покрытием лужение может быть лишь при условии минимальной пористости.

Лужение имеет весьма ограниченное применение в качестве защитного покрытия.

Причиной этого, кроме вышесказанного, является высокая стоимость металлического олова. Поэтому лужение получило широкое применение лишь в пищевой промышленности, при получении белой жести для изготовления пищевой тары. В этой области лужение пока не имеет равноценных заменителей. Лужение применяется также для защиты медного кабеля от действия серы, находящейся в изоляционном слое вулканизированной резины. Довольно значителен расход олова на лужение деталей радиоаппаратуры и прочих механизмов, подлежащих последующей пайке. До последнего времени гальваническое лужение применялось в целях местной защиты стальных деталей от азотирования, но теперь с успехом заменено покрытием жидким стеклом.

Материалы и аноды

Сернокислое олово SnSO_4 . Молекулярный вес 215.

Растворимость в воде до 190 г/л. Промышленностью производится в готовом виде, а также готовится непосредственно в цехе. Методика приготовления указана на стр. 65.

Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (карболовая кислота). Молекулярный вес 94. Удельный вес 1,07. Белая кристаллическая масса с розовым оттенком и характерным запахом. Растворимость в воде около 60 г/л. Применяется в сульфированном виде при составлении сернокислого электролита. Наиболее пригодна неочищенная техническая карболовая кислота.

Четыреххлористое олово SnCl_4 . Молекулярный вес 260,5. Удельный вес 2,23. Бесцветная дымящаяся жидкость. Кроме безводного (ОСТ 176) известно также в виде кристаллической белой массы $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ОСТ $\frac{5391}{21}$).

Двухлористое олово $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Молекулярный вес 225,6. Удельный вес 2,7. Бесцветная кристаллическая масса. По ОСТ 5389 не содержит вредных примесей. Применяется при составлении щелочного электролита с последующим окислением в $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также при составлении солянокислого электролита.

Уксуснокислый натрий $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Молекулярный вес 136. Удельный вес 1,53. Растворимость около 150 г/л. Кристаллы белого цвета. Применяется как буферное соединение в щелочных электролитах. По ГОСТ 2080—43 не содержит вредных примесей.

Аноды оловянные. Для покрытия пищевой аппаратуры применяют марку 0-1, для прочих целей могут быть использованы марки 0-2 и 0-3 и даже отходы высокооловянистых баббитов [21]. Аноды отливают непосредственно в цехе по требуемым размерам. По ГОСТ 860—41 олово марки 0-1 может содержать вредные примеси: Pb не более 0,04%, As и S не более 0,015% каждого и Cu не более 0,01%.

Характеристика электролитов гальванического лужения

Хорошие покрытия могут быть получены как из кислых, так и из щелочных электролитов.

Кислые электролиты имеют следующие достоинства: хорошую рассеивающую способность, высокий выход по току, возможность применения высоких плотностей тока и большую устойчивость в процессе эксплуатации. Кроме того, электрохимический эквивалент олова в кислых электролитах вдвое больше чем в щелочных и, следовательно, при равных условиях осаждение олова в них происходит вдвое быстрее. Кислые электролиты не требуют подогрева и вытяжной бортовой вентиляции. Поэтому огромное большинство деталей покрывают в кислых электролитах.

Щелочные электролиты имеют следующие положительные свойства: высокую рассеивающую способность, мелкокристаллическую структуру и красивый белый цвет покрытий.

К существенным недостаткам щелочных электролитов следует отнести сравнительно низкий выход по току, невозможность использования высоких плотностей тока, скорость осаждения вдвое меньшую, чем в кислых электролитах, неустойчивость состава и склонность к образованию губчатых осадков, а также необходимость нагревания электролита и применения бортовой вентиляции. Поэтому щелочные электролиты приме-

няют лишь при покрытии деталей сложного профиля, проволоки многожильного кабеля в сплетенном виде и в других случаях, когда рассеивающая способность кислых электролитов оказывается недостаточной.

Кислые электролиты. Из кислых электролитов наибольшее применение получил простой и устойчивый, проверенный в условиях эксплуатации сернокислый электролит:

сернокислое олово SnSO_4	40—45 г/л
сернокислый натрий $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50—70 "
серная кислота H_2SO_4	50—70 "
фенол или крезол	2—10 "
клей столярный	2—10 "
рабочая температура	15—25°
плотность тока D_k	1,5—2 а/дм ²
выход по току	90—95%

Повышение рабочей температуры выше 30° является нежелательным, вследствие ухудшения качества покрытия за счет резкого снижения действия коллоидных добавок клея и фенола.

Электролит в спокойном состоянии обнаруживает склонность к расслаиванию. Для устранения этого явления, а также для повышения рабочей плотности тока электролит обязательно перемешивают сжатым воздухом или механическими мешалками.

При нанесении тонких слоев олова, не превышающих 10 мк, катодная плотность тока может быть доведена до 4—5 а/дм² при сохранении доброкачественности и хорошего внешнего вида покрытия.

Лужение проволоки и ленты с непрерывной их подачей через ванну может производиться при плотности тока 8—10 а/дм² и выше.

Из кислых электролитов производственное применение имеет также солянокислый электролит лужения:

двухлористое олово $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30—35 г/л
фтористый натрий NaF	40—60 "
соляная кислота свободная HCl	0,5—1 "
клей столярный или желатина	0,5—1 "
рабочая температура	15—40°
катодная плотность тока	1—2 а/дм ²
выход по току	95%

Электролит также необходимо перемешивать в процессе эксплуатации.

Солянокислый электролит обладает всеми качествами сернокислого, но неустойчив в эксплуатации и требует частых корректировок.

Кроме указанных электролитов известен также борфтористоводородный электролит. Состав и режим работы его следующие:

борфтористоводородное олово $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$. . .	180—200 г/л
борфтористоводородная кислота HBF_4 . . .	45—60 "
борная кислота H_3BO_3	25—30 "
клей столярный	3—5 "
рабочая температура	25—30°
катодная плотность тока	4—5 а/дм ²
выход по току	95%

При эксплуатации электролита необходимо непрерывное перемешивание. Электролит не уступает по своим свойствам сернокислому. Широкому применению его препятствует высокая стоимость и дефицитность плавиковой кислоты.

Для определения времени выдержки при лужении в кислых электролитах следует пользоваться данными табл. 14.

Таблица 14

Скорость осаждения олова из кислых электролитов в *мк/час*

Плотность тока в а/дм ²	Выход по току в %					
	90	91	92	93	94	95
0,5	13,7	13,8	14,0	14,1	14,3	14,4
1,0	27,7	28,0	28,3	28,6	28,9	29,2
2,0	54,4	55,0	55,7	56,2	56,9	57,5
3,0	81,3	82,3	83,1	84,0	85,0	85,9
4,0	109,4	110,1	111,5	113,0	114,1	115,1
5 0	136,1	137,9	139,0	140,5	142,5	143,7

Составление кислых электролитов. При составлении сернокислого электролита наибольшие трудности создает приготовление сернокислого олова.

Ниже приведено краткое описание четырех основных способов получения сернокислого олова для электролита лужения.

Наиболее простым является способ анодного растворения олова без применения диафрагм. Для этой цели в ванну вводят все компоненты сернокислого электролита в соответствии с указанным составом, причем серную кислоту приливают в удвоенном количестве против принятого по составу, с учетом ее расхода на образование сернокислого олова. Оловянные аноды завешивают так, чтобы площадь их была наибольшей.

В качестве катода наиболее рационально повесить один из оловянных анодов. Сила тока должна быть наибольшей, катодная плотность тока также должна быть около $7\text{--}8 \text{ а/дм}^2$, а анодная плотность тока не должна превышать $1,5\text{--}2 \text{ а/дм}^2$. Процесс анодного растворения олова следует вести при непрерывном перемешивании сжатым воздухом. Для достижения концентрации сернистого олова, отвечающей заданному составу, необходимо пропустить до 50 а-час на 1 л электролита. Следовательно, процесс насыщения оловом может быть весьма продолжительным. Однако в случае необходимости, производственная эксплуатация такого электролита может быть начата уже через 3—4 часа после начала анодного растворения олова, так как к этому времени электролит получает способность давать удовлетворительные покрытия.

Для анодного растворения олова с применением диафрагмы в ванну наливают серную кислоту, устанавливая ее концентрацию в $70\text{--}80 \text{ г/л}$. В ванну навешивают оловянные аноды и прутковые свинцовые катоды, заключенные в цилиндрические пористые диафрагмы из кислотоупорной керамики, пористого винипласта или из других материалов и наполненные тем же раствором серной кислоты. Для получения необходимой концентрации сернистого олова необходимо пропустить 15 а-час на 1 л электролита, после чего раствор анализируют на содержание SnSO_4 , вводят сернистый натрий, клей и сульфированный фенол и проверяют качество покрытий на пробной партии деталей.

Способ химического получения сернистого олова с применением медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ основан на контактном выделении меди из раствора медного купороса, с растворением более электроотрицательного олова, в обменной реакции: $\text{CuSO}_4 + \text{Sn} \rightarrow \text{SnSO}_4 + \text{Cu}$.

Для этой цели металлическое олово переводят в порошок путем измельчения кусков олова при 200° . Можно также пользоваться тонкой оловянной стружкой или гранулированным оловом, получая его литьем расплавленного олова в воду так же, как это делается при получении дробы.

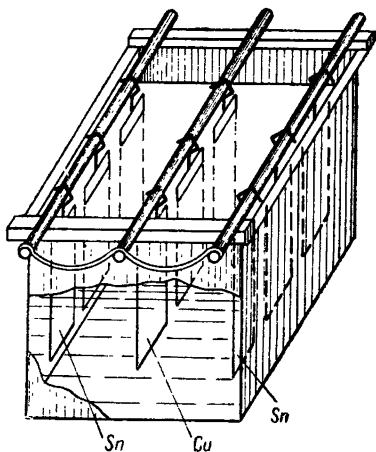
Для практического проведения реакции в ванне растворяют медный купорос из расчета 60 г/л , добавляют серную кислоту в количестве около 50 г/л , затем нагревают раствор до $70\text{--}80^\circ$ и при непрерывном перемешивании сжатым воздухом добавляют оловянный порошок из расчета $35\text{--}40 \text{ г/л}$ раствора, перемешивая раствор до полного его обесцвечивания и, следовательно, до полного перехода CuSO_4 в SnSO_4 . После декантации

раствора в него добавляют сернокислый натрий, клей и фенол, производят анализ и корректировку электролита и приступают к его эксплуатации.

Наконец, сернокислое олово можно приготовить электрохимическим путем, с помощью медного купороса, по схеме работы гальванического элемента.

Для этой цели, как и в предыдущем случае, в ванне готовят раствор, состоящий из $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 60 г/л и серной кислоты с концентрацией 50 г/л. На катодные штанги навешивают медные пластинки. На анодных штангах навешивают оловянные аноды.

Для замыкания внешней цепи катодные и анодные штанги соединяют проводником, как это показано на фиг. 17, подогревают раствор до $70-80^\circ$ и включают перемешивание сжатым воздухом. Выделение металлической меди на медных катодах и растворение олова происходит до обесцвечивания раствора. По окончании реакции раствор фильтруют, добавляют сернокислый натрий, клей и фенол, после чего электролит может применяться для покрытия.



Фиг. 17. Схема получения сернокислого олова.

Приготовление солянокислых электролитов не имеет специальных особенностей. При составлении электролита фтористый натрий образует на дне ванны белый студенистый осадок, находящийся в ней постоянно и являющийся буфером для сохранения низкой концентрации HCl .

Составление борфтористоводородных электролитов см. п. 10, Свинцевание, стр. 77.

Корректировку сернокислого электролита производят (по результатам анализа) серной кислотой, а добавки клея и фенола вводят исходя из внешнего вида покрытий.

Корректировку солянокислого электролита производят главным образом по содержанию свободной HCl , определяя ее концентрацию титрованием. Добавки желатины или клея также вводят судя по внешним показателям покрытия.

Борфтористоводородный электролит корректируют (по результатам анализа) свободной HBF_4 и добавками клея на основании внешнего вида покрытий.

Основным недостатком в кислых электролитах является образование грубых, крупнокристаллических и даже игольчатых осадков олова, связанное с недостатком клея, желатины и фенола.

Резкое помутнение электролитов с образованием белых коллоидальных гидрагов закиси олова связано с недостатком свободной кислоты.

Покрытия темного цвета образуются при наличии вредных примесей других металлов, например, меди. Удаление примесей меди производят проработкой электролита при низком напряжении. Сильное газовыделение на анодах имеет место при их пассивировании вследствие наличия примеси свинца в оловянных анодах.

Щелочной электролит. Ниже приведен состав и режим работы щелочного электролита, проверенного в условиях производства:

станнат натрия $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	80—100 г/л
едкий натрий NaOH свободный	10—15 "
уксуснокислый натрий $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. .	15—30 "
рабочая температура	65—70°
плотность тока D_k	2—3 а/дм ²
выход по току	70—80°

Подогревание электролита и поддержание его рабочей температуры осуществляют посредством глухого железного парового змеевика, расположенного по дну ванны. В связи с сильным газовыделением во время процесса, ванну необходимо снабдить вытяжной бортовой вентиляцией.

Для нормальной работы электролита вполне достаточно наличия первых двух компонентов — станната натрия и свободной щелочи.

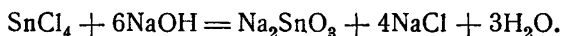
Тем не менее в электролит, для устойчивости и поддержания постоянной щелочности, вводят буферную соль — уксуснокислый натрий.

При определении времени, необходимого для отложения слоя заданной толщины, следует пользоваться данными табл. 15, в которой приведена скорость осаждения олова из щелочного электролита при различных плотностях тока и коэффициентах выхода по току.

Скорость осаждения олова из щелочного электролита в *мк/час*

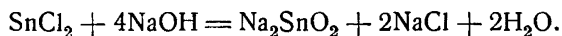
Плотность тока в a/dm^2	Выход по току в %				
	65	70	75	80	85
1,0	9,8	10,5	11,3	12,0	12,8
2,0	19,6	21,2	22,7	24,2	25,7
3,0	29,6	31,8	34,0	36,2	38,6
4,0	37,2	42,4	45,4	48,4	51,4

Составление щелочного электролита может быть выполнено двумя способами. При наличии четыреххлористого олова наиболее простым и быстрым способом является получение станната натрия при взаимодействии кристаллического четыреххлористого олова с едким натрием по реакции:



Для этого расчетные количества $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ и $NaOH$ растворяют отдельно при нагревании до $60-70^\circ$ и затем приливают к раствору щелочи четыреххлористое олово тонкой струей, при энергичном перемешивании. К полученному раствору станната натрия добавляют расчетное количество уксуснокислого натрия, доводят электролит до рабочего уровня, анализируют на содержание свободного $NaOH$ и, если необходимо, корректируют. Перед опробованием электролита в него вводят по $1-2 \text{ мл/л } 10\%$ перекиси водорода для перевода возможных примесей двухвалентных соединений олова в четырехвалентные и предотвращения тем самым образования губчатых и рыхлых осадков олова.

Составление электролита по этому способу возможно и с использованием двуххлористого олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Тогда реакция образования станнита идет по уравнению:



В этом случае перевод станнита в станнат и приведение электролита в рабочее состояние требуют длительного промежутка времени и достигаются путем введения в раствор перекиси водорода, а также посредством проработки электролита со специально подготовленными анодами. Подготовка анодов

закljučается в резком повышении в течение 5—10 мин. анодной плотности тока в 2—3 раза больше нормальной. При этом происходит пассивирование поверхности анодов с образованием на них пленки окислов характерного желтого цвета. Такие аноды растворяются с образованием только четырехвалентного олова, а на анодах выделяется кислород, окисляющий двухвалентное олово в четырехвалентное. После такой кратковременной проработки снижают анодную плотность тока до нормальной и продолжают вести процесс лужения. Аноды при этом должны сохранять свой желтый цвет. Если же на анодах образовался рыхлый черный налет, снова повторяют проработку до образования желтых окислов.

Второй способ приготовления щелочного электролита заключается в анодном растворении олова с применением диафрагм.

Для этой цели ванну наполняют раствором NaOH концентрацией 50—60 г/л и подогревают его до 65—70°. На анодные штанги навешивают оловянные аноды, а на катодную навешивают стальные стержни, погруженные в пористые цилиндрические сосуды, наполненные тем же щелочным раствором, который находится в ванне. Для того чтобы олово растворялось в четырехвалентной форме, аноды прорабатывают до образования желтой пленки, как это описано выше. Затем ток снижают до 1—2 а/дм² и при этой анодной плотности пропускают 50—60 а-час на 1 л электролита до накопления Na_2SnO_3 в количестве 80—100 г/л. Электролит анализируют, если нужно корректируют содержание Na_2SnO_3 и NaOH , вводят перекись водорода и уксуснокислый натрий и приступают к ее эксплуатации.

Корректировку электролита на содержание Na_2SnO_3 и NaOH производят по результатам анализа, малыми дозами, не реже одного раза в сутки.

При анализе электролита следует учесть, что едкий натрий легко поглощает углекислоту воздуха и переходит в карбонаты. Поэтому анализ следует производить не на общую щелочность, а на содержание NaOH . Кроме того, вследствие испарения воды уровень электролита непрерывно понижается и его необходимо систематически поддерживать добавлением горячей воды.

К основным неполадкам щелочного электролита следует отнести помутнение электролита, связанное с недостатком щелочи. Большое газовыделение во время процесса указывает на избыток щелочи, устраняемый добавками Na_2SnO_3 .

Получение темносерых губчатых осадков, особенно на краях деталей, и потемнение анодов указывают на высокое содержание двухвалентного олова в электролите. Для устранения этого

дефекта производят кратковременное пассивирование анодов до получения на них желтой пленки, как это указано выше. Для этой же цели возможно введение перекиси водорода или пербората натрия. Хорошие результаты дает также проработка электролита с оловянными и стальными анодами, соотношение площадей которых равно 5 : 3.

В этом случае окисление двухвалентного олова в четырехвалентное производится кислородом, выделяющимся на нерастворимых стальных анодах.

Частные случаи лужения

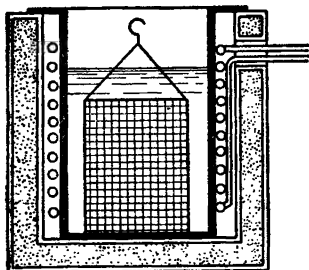
Красивое, декоративное покрытие оловом, известное под названием „кристаллит“, было разработано нашими исследователями для изделий широкого потребления [15]. Сущность его заключается в получении оловянного покрытия, сходного по узорчатости с известным лаком „мороз“.

Для получения такого покрытия металлические изделия после обычных подготовительных операций завешивают в ванну кислого лужения и осаждают слой толщиной 3—5 мк при плотности тока, дающей темные крупнокристаллические осадки (не менее $4\text{—}5 \text{ а/дм}^2$). Затем луженые изделия переносят в печь и подогревают их до температуры 300—350°. Каплеобразование олова при этом отсутствует. Затем детали снова завешивают на катодную штангу в ванну лужения на 5—10 мин. при плотности тока 0,2—0,3 а/дм². При этом выявляется кристаллическая узорчатость оплавленного слоя. Для создания лучшего декоративного вида облуженные изделия дополнительно покрывают цветными цапон-лаками.

В некоторых случаях для покрытия деталей тонким слоем олова в декоративных целях, или в целях создания притирочного слоя применяют лужение без использования внешнего тока, или так называемое контактное лужение. Так, например, широко используется контактное лужение мелких стальных, латунных и медных изделий широкого потребления.

Подготовку деталей к покрытию производят, как это принято при массовом покрытии мелких деталей, с использованием барабанов, корзинок и сеток. Обезжиренные и декапированные детали загружают в ванны контактного лужения. Схематическая конструкция такой ванны приведена на фиг. 18. Емкость ванн не превышает 20—30 л. Для покрытия стальных деталей в ванну заливают насыщенный раствор кислого виннокислого калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, к которому добавлено 3—4 г/л двухлористого олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В качестве вытесняющего металла применяют мелко гранулированные кусочки цинка. Рабочую температуру ванны поддерживают в пределах 95—100°. Выдержка при покрытии зависит от площади покрываемых деталей и колеблется от 0,5 до 2 час. Во время покрытия детали, расположенные в сетчатых корзинах,



Фиг. 18. Бачок для контактного лужения мелких деталей (общий вид).

периодически встряхивают. Для лужения медных и латунных деталей применяют раствор, состоящий из кислого виннокислого калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ с концентрацией 10 г/л и двухлористого олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в количестве 25 г/л. Для покрытия мелких латунных деталей может быть также использован раствор, состоящий из 30 г/л $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 60 г/л NaOH . Введение кусочков цинка, поддержание рабочей температуры в пределах 95—100° и длительная выдержка необходимы для всех растворов, приведенных выше.

Контактное лужение алюминиевых или дюралевых деталей производят в растворе:

двухлористое олово $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30 г/л
едкий натрий NaOH	20 "
рабочая температура	70—75°
выдержка (до окончания выделения пузырьков)	3—5 мин.
толщина слоя	3—5 мк

При составлении раствора (для перевода метаоловянной кислоты в раствор) в него вводят до 20 мл/л 30-процентного раствора перекиси водорода.

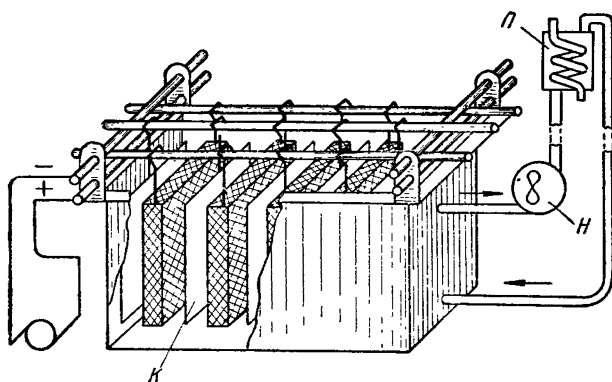
Приготовление раствора производят при энергичном воздушном перемешивании и охлаждении раствора водяной рубашкой [21].

После отстаивания в течение 12—15 час. раствор может использоваться для покрытия. Производительность раствора составляет около 1 л на 1 м² покрываемой площади, после чего раствор сменяется полностью.

Дополнительная обработка оловянных покрытий. С целью приближения гальванических осадков олова по внешности и по физическим свойствам к покрытиям, полученным горячим способом, в некоторых случаях, например, при получении белой жести, производят оплавление гальванических покрытий в специальных установках, посредством токов высокой частоты.

Оловянное покрытие для указанных целей может быть односторонним.

Приемка луженых деталей и регенерация олова. Покрытие оловом должно быть плотным, равномерным, иметь светлый оттенок и не должно быть шероховатым, игольчатой структуры. На покрытии допускается изменение оттенков и местный блеск, а также непокрытые точки в местах контактов деталей с приспособлениями. Не допускается вздутий, отслаи-



Фиг. 19. Схема установки для регенерации олова из отходов жести:

K — листовые катоды; *H* — насос; *П* — нагреватель электролита с глухим змеевиком.

вания, губчатых и рыхлых покрытий, а также осыпания осадков и наличие непокрытых участков.

Определение толщины оловянных покрытий производят капельным или струйным методом по ГОСТ 3263—46. Пористость покрытий проверяют ферроксильными растворами по ГОСТ 326—446. Технические условия на покрытие оловом белой жести указаны в ГОСТ 5343—50.

Удаление олова с забракованных деталей, отходов белой жести, использованной консервной тары производят электролитически, при следующем составе электролита и режимах работы:

станнат натрия NaSnO_3	30—40 г/л
едкий натрий NaOH	70—80 „
рабочая температура	60—70°
катодная плотность тока	1,0 а/д.м ²

Анодами служат детали, некачественно покрытые оловом, или отходы жести, которые укладывают в специальные анодные рамы, имеющие форму квадратных сетчатых ящиков с жестким каркасом из углового железа и выдвижной стенкой. Катодами служат стальные листы, помещаемые между рамами, с размерами, отвечающими размерам анодных рам. Для улучшения анодного растворения олова электролит непрерывно перекачивают насосом в сборник, сообщая электролиту циркуляцию, как это показано на фиг. 19.

Рабочее напряжение на шинах ванн колеблется в пределах 0,7—1,0 в, но когда процесс подходит к концу, напряжение повышается до 1,5—2 в, что служит указанием на окончание процесса. Продолжительность электролиза составляет 4—5 час. Расход электроэнергии равен 1,7—1,8 *квт-час* на 1 кг осажденного олова.

Губчатый осадок металлического олова снимают с катодных листов, промывают, сушат, брикетируют и плавят. Выход олова в слитках составляет до 80% от веса губчатого осадка.

10. СВИНЦЕВАНИЕ

Физико-химические свойства покрытия и области его применения

Свинец — пластичный мягкий металл серого цвета. На воздухе легко тускнеет, покрываясь пленкой окислов. Удельный вес свинца 11,3, температура плавления 327°.

Атомный вес свинца 207,2. В соединениях обычно двухвалентен. Нормальный потенциал — 0,13 в. Электрохимический эквивалент 3,86.

Свинец хорошо устойчив в парах и растворах сернистых соединений и в серной кислоте, а также в слабых растворах соляной кислоты. Едкие щелочи, азотная кислота и органические кислоты разрушительно действуют на свинец.

В гальванической паре свинец — железо свинец является катодом и, следовательно, электрохимически не защищает железо от коррозии. Но при условии достаточной толщины и беспористости, свинцовые покрытия стойки в указанных выше кислых средах. Поэтому гальваническое свинцевание широко применяется в химической промышленности. Вследствие мягкости свинца и малой механической прочности толщина свинцовых покрытий обычно в несколько раз превышает толщину прочих гальванических покрытий и колеблется в пределах от 50—70 до 500 *мк* и выше.

Материалы и аноды

Плавиковая кислота HF. Молекулярный вес 20. Удельный вес 40-процентной кислоты около 0,93. По ГОСТ 2567—44 содержит H_2SiF_6 не более 0,4⁰/₀ и H_2SO_4 до 0,05⁰/₀. Бесцветная жидкость. Хранится в парафиновых банках. Применяется для приготовления борфтористоводородных электролитов.

Борная кислота H_3BO_3 . Молекулярный вес 62. Удельный вес 1,46. Растворимость в воде на холоду до 40 г/л. Белые чешуйчатые кристаллы. По ГОСТ 3235 содержит ионы SO_4^{2-} до 0,6⁰/₀.

Характеристика и свойства фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) указаны в п. 9, стр. 62. Применяется для приготовления фенолсульфоновых электролитов.

О свойствах столярного клея см. п. 8, стр. 57.

Основная углекислая соль свинца $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Молекулярный вес 775,6. Удельный вес 4,0. Известна в продаже под названием сухих свинцовых белил. Может быть заменена свинцовым глетом PbO (ГОСТ 5252), имеющим молекулярный вес 223,2 и удельный вес 9,5. Применяется для кислых электролитов.

Уксуснокислый свинец $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Молекулярный вес 379,3. Удельный вес 2,55. Белый кристаллический порошок, известный также под названием свинцового сахара. Ядовит. Применяется для щелочного электролита.

Аноды свинцовые. Для свинцевания применяют марки С-1 и С-2. Для получения анодов чушковой свинец плавят и отливают аноды по требуемым размерам, либо разрезают рольный свинец. По ГОСТ 3778—47 свинец марки С-2 содержит примеси Sb до 0,01⁰/₀ и Fe до 0,005⁰/₀.

Электролиты свинцевания

Из многих электролитов производственное применение получили борфтористоводородные, кремнефтористоводородные, фенолсульфоновые и щелочные электролиты. Наиболее известен борфтористоводородный электролит. Его состав и режим работы приведены ниже:

борфтористоводородный свинец $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$. . .	180—200 г/л
борфтористоводородная кислота HBF_4 свободная	40—45 г/л
клей столярный	0,5—1 г/л
рабочая температура	15—25°
катодная плотность тока	до 2 а/дм ²
выход по току	90 ⁰ / ₀

Электролит устойчив в эксплуатации, дает светлые и плотные мелкокристаллические покрытия, но обладает невысокой рассеивающей способностью.

Кремнефтористоводородный электролит обладает всеми указанными выше качествами борфтористоводородного, но более дешев за счет входящей в его состав кремнекислоты. Для него рекомендуются следующие состав и режим работы:

кремнефтористоводородный свинец $PbSiF_6$. . .	80—150 г/л
кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6 . . .	
свободная	20—35 "
борная кислота H_3BO_3	5—6 "
клей столярный	0,5—1 "
рабочая температура	15—25°
катодная плотность тока	1—2 а/дм ²
выход по току	95%

Гораздо лучшей рассеивающей способностью обладает фенолсульфоновый электролит, но в приготовлении он довольно сложен. Состав и режим работы электролита следующие:

фенолсульфоновокислый свинец $Pb(C_6H_5OSO_2O)_2$. . .	140—160 г/л
фенолсульфоновая кислота $C_6H_5OSO_2OH$	30—40 "
клей столярный	0,5—1 "
рабочая температура	15—25°
катодная плотность тока	до 1 а/дм ²
выход по току	90—95%

Простотой приготовления и высокой рассеивающей способностью отличается щелочной электролит, но он менее устойчив, чем кислые электролиты и обладает склонностью к образованию губчатых покрытий. Состав электролита по исходным компонентам и режим его работы следующие:

уксуснокислый свинец $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$. . .	70—80 г/л
едкий натрий $NaOH$	180—200 "
сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	40—50 "
канифоль	4—5 "
рабочая температура	60—70°
катодная плотность тока	1—1,5 а/дм ²
выход по току	95%

Получаемый фактический состав электролита указан ниже, в разделе „Составление электролитов“ (стр. 79).

Особо следует остановиться на выборе материалов для изготовления ванн свинцевания.

Так, для кислых электролитов недопустима футеровка свинцом, а борфтористоводородный и кремнефтористоводородный электролиты исключают, кроме свинца, применение также стекла

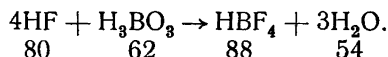
и керамики. Наиболее рациональными материалами для ванн с кислыми электролитами следует считать дерево, пропитанное парафином или битумом, а также футеровку железного корпуса резиной или винипластом. Для щелочного электролита ванны изготовляют из железа. Для определения выдержки при свинцевании следует пользоваться данными табл. 16, указывающей скорость осаждения свинца в *мк/час*.

Таблица 16

Скорость осаждения свинца в *мк/час*

Плотность тока в <i>а, д.м²</i>	Выход по току %					
	90	91	92	93	94	95
0,5	15,4	15,5	15,7	15,8	16,0	16,2
1,0	30,8	31,1	31,5	31,8	32,1	32,5
2,0	61,6	62,2	63,0	63,6	64,2	65,0
3,0	92,4	93,3	94,5	95,4	96,3	97,5
4,0	123,2	124,4	126,0	127,2	128,4	130,0
5,0	154,0	155,5	157,5	159,0	160,5	162,5

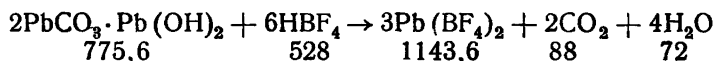
Составление электролитов. При составлении борфтористоводородного электролита первой операцией является приготовление борфтористоводородной кислоты. Для этого к расчетному количеству сухой борной кислоты при непрерывном помешивании винипластовым или деревянным веслом постепенно приливают требуемое количество 40-процентной плавиковой кислоты. Образование HBF_4 происходит по уравнению:



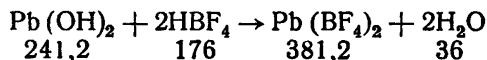
Из уравнения следует, что на каждые 88 г HBF_4 требуется взять 80 г 100-процентной плавиковой кислоты, или 200 г 40-процентной HF и 62 г борной кислоты. Приготовление HBF_4 производят в избытке против количества, необходимого по расчету для приготовления $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$, так как свободная HBF_4 также входит в состав электролита и, кроме того, необходима для последующих корректировок.

Вторым этапом является получение раствора борфтористоводородного свинца. При растворении свинцовых белил или

глетта в HBF_4 следует помнить, что легко растворяются только свежесажженные соли. Поэтому при пользовании химикатами давнего изготовления иногда выгоднее перевести глет или белила в азотнокислую соль, осадить свинец из нее в виде $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и затем растворить его борфтористоводородной кислотой. Растворение может происходить по одной из следующих реакций:



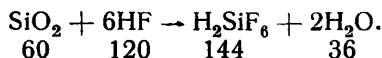
или



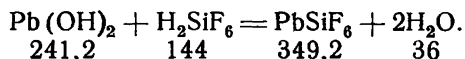
Следовательно, для получения $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ в количестве 180—200 г/л необходимо добавить HBF_4 из расчета 85—90 г/л, а $\text{Pb}(\text{OH})_2$ вводить по 120 г на каждый литр емкости ванны.

Полученному раствору $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ дают отстояться, декантируют его в рабочую ванну, подкисляют его свободной HBF_4 из расчета 40—45 г/л, доводят раствор до уровня разбавлением водой и затем добавляют столярный клей. Электролит не требует проработки.

Для приготовления кремнефтористоводородного электролита сначала готовят свободную H_2SiF_6 путем растворения чистого речного песка плавиковой кислотой:



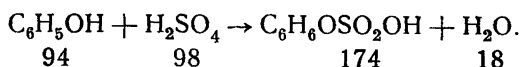
Растворение свинцовых соединений в свободной H_2SiF_6 происходит по уравнению:



Полученный раствор подкисляют свободной H_2SiF_6 , добавляя для устойчивости электролита борную кислоту в количестве 5—6 г/л, разбавляют электролит до уровня водой и вводят столярный клей. Этот электролит также не требует специальной проработки.

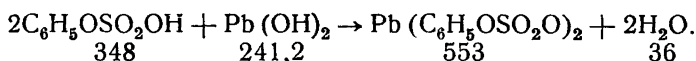
Для составления фенолсульфонового электролита готовят предварительно фенолсульфовую кислоту путем сульфирования кристаллического фенола крепкой серной кислотой. Сульфирование производят в стеклянных бутылках при температуре

110—120° на масляной бане в течение 25—30 час. Сульфирование происходит по реакции:



Раствор фенолсульфоновой кислоты должен быть прозрачен, иметь цвет слабого чая и на поверхности его не должно быть маслянистых пятен фенола. Избыток серной кислоты нейтрализуют мелом.

Получение фенолсульфоновокислого свинца происходит по реакции:



Полученный раствор декантируют, подкисляют свободной фенолсульфоновой кислотой, разбавляют водой до заданного уровня и вводят клей.

При изготовлении щелочного электролита каждый из компонентов растворяют отдельно и затем сливают в рабочую ванну. Канифоль предварительно кипятят в растворе NaOH. Исходные компоненты после взаимных реакций образуют щелочной электролит, имеющий следующий состав:

Pb (ONa) ₂	50—60 г/л
NaOH	150—170 „
CH ₃ COONa	30—35 „
KNaC ₄ H ₄ O ₆	40—50 „
канифольные мыла	5—6 „

Электролит требует предварительной проработки.

Важнейшими неполадками при эксплуатации кислых электролитов свинцевания являются: получение грубых, крупнокристаллических и даже игольчатых осадков свинца, связанное с отсутствием столярного клея, а также помутнение электролитов, имеющее место при недостатке свободной кислоты.

Удаление недоброкачественных свинцовых покрытий производят путем анодного растворения свинца в 20-процентном растворе едкого натрия.

Качество свинцовых покрытий. Его определяют путем внешнего осмотра на отсутствие непокрытых участков, вздутий,

губчатых или крупнокристаллических покрытий и прочих внешних дефектов. Толщину свинцовых покрытий обычно определяют капельным методом. Для этой цели применяют азотную кислоту с удельным весом 1,4 и концентрацией 420 г/л. Одна капля указанного раствора за 0,5 мин. растворяет при 20° 1,35 *мк* свинца. Минимальная толщина покрытий по ГОСТ 2248—43 для средних условий работы покрываемых изделий составляет 30 *мк* и для жестких условий 100 *мк*.

Пористость покрытий определяют ферроксильным индикатором.

ГЛАВА 4

ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ

11. МЕДНЕНИЕ

Физико-химические свойства покрытия и области его применения

Медь — ковкий, достаточно мягкий и легко полирующийся металл с удельным весом 8,9 и температурой плавления 1084° . Атомный вес меди 63,7. В химических соединениях медь может быть одновалентной и двухвалентной. Нормальный потенциал меди $+0,34$ в; электрохимический эквивалент 1,186 и 2,372. Обладает высокой электропроводностью. Сравнительные механические испытания катаной медной ленты толщиной около 0,20 мм и ленты той же толщины, полученной гальваническим путем из кислого электролита при $D_k = 5$ а/дм², производились автором в лаборатории Кировского завода. Результаты испытаний приведены в табл. 17.

Свежеосажденный слой меди имеет красивый розовый цвет, но в условиях атмосферной коррозии быстро окисляется и легко реагирует с сернистыми соединениями, влагой и углекислотой воздуха. Интенсивно растворяется в азотной и хромовой кислотах, слабее в серной и совсем слабо в соляной кислоте. Органические кислоты также взаимодействуют с медью, а из щелочей наиболее интенсивно реагирует аммиак.

В гальванической паре медь — железо медь, как более электроположительный металл, является катодом по отношению к железу, электрохимически не защищает железо от коррозии и легко вытесняется в виде меди из ее солей металлическим железом. Но в многослойных защитно-декоративных покрытиях медь широко применяется в качестве промежуточных подслоев как в целях экономии никеля, так и благодаря своей пластичности и свойству легко полироваться.

Таблица 17

Механические свойства катаной и электролитической медной ленты

Наименование испытаний и показателей	Средние показатели	
	катаная медь	электролитическая медь
Испытание на разрыв: разрывающее усилие в кг/мм^2 . . .	32,5	15,6
относительное удлинение в % . . .	3,0	5,3
Испытание на продавливание на прессе Эриксона: глубина продавливания в мм при толщине ленты 0,19 мм и диаметре пуансона 20 мм	3,72	5,53
Испытание на перегиб на приборе Амслера: число перегибов на 180° до появления трещины	82	24
то же до полного разрыва	101	48
Технологическая проба на появление трещин: при перегибе платком	Удовлетворительно	Удовлетворительно
при перегибе двойным замком . . .	То же	То же

В соответствии с ГОСТ 3002—45 многослойные покрытия в легких условиях эксплуатации должны иметь суммарную толщину не менее 15 мк , для средних условий не менее 30 мк и для жестких — не менее 45 мк .

Так, например, в условиях атмосферной коррозии средней жесткости обычно применяют многослойное покрытие со следующими толщинами слоя металлов:

никель	2—3 мк
медь из кислого электролита	18—20 "
никель	8—10 "
хром	1 "

В жестких коррозионных условиях хорошие результаты дает следующее многослойное покрытие:

медь из цианистого электролита	8—10 мк
никель	3—4 "
медь из кислого электролита	16—18 "
никель	14—15 "
хром	1 "

Такие покрытия являются беспористыми, так как поры отдельных слоев практически не могут совпадать и поэтому многослойное покрытие при равной толщине всегда надежнее однослойного. Кроме того, многослойное покрытие позволяет по крайней мере вдвое снизить удельный расход никеля за счет более дешевой меди.

Большой удельный вес в современном машиностроении имеет покрытие стальных деталей в целях местной защиты от коррозии.

Благодаря возможности скоростного осаждения толстых слоев меди из кислых электролитов и высокой пластичности покрытия, медь, со времен Б. С. Якоби, широко применяется в гальванопластике. Так, например, хорошие результаты дает метод гальванопластического получения медных матриц для патефонных пластинок, изготовление бесшовных труб сложного сечения, получение металлизированных тканей, покрытие деталей из пластмассы, стекла и фарфора и пр. Гальванический метод получения медных порошков, благодаря работам Н. А. Изгарышева и Н. Т. Кудрявцева, получил распространение в порошковой металлургии и при изготовлении металлокерамических изделий. Нарращивание толстых слоев меди часто применяют в целях восстановления размеров деталей оборудования, не работающих в условиях трения.

Материалы и аноды

Медь сернокислая (медный купорос) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Молекулярный вес 250. Удельный вес 2,3. Растворимость при 20° 325 г/л. Кристаллы синего цвета. Применяется для составления электролитов меднения. По ГОСТ 4165 может содержать из вредных примесей мышьяк в количестве не более 0,015%.

Серная кислота H_2SO_4 . Химически чистая. Молекулярный вес 98, удельный вес 1,84. Применяется при составлении кислого электролита. По ГОСТ 4204—48 вредных примесей не содержит.

Цианистая медь CuCN . Молекулярный вес 89,6. Применяется при составлении цианистых электролитов. Из вредных примесей, подлежащих проверке, может содержать Na_2CO_3 в количестве не более 0,5%.

Описание цианистого натрия NaCN см. в разделе „Цинкование“, стр. 45.

Сульфит натрия $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Молекулярный вес 252. Удельный вес 1,5. Бесцветные кристаллы. Применяется для

приготовления соли Шевреля при составлении цианистого электролита. По ГОСТ 903—41 может содержать в качестве вредной примеси Na_2CO_3 в количестве не более 4%.

Аноды медные. Марки М-1. По ГОСТ 767—41 кромки анодов должны быть ровными, без разрыва, поверхность ровная, без трещин и плен. Длина анодов от 500 до 1000 мм, ширина от 100 до 1000 мм и толщина от 10 до 15 мм. По химическому составу аноды марки М-1 содержат:

Cu	не менее	99,70%
As	не более	0,0020%
Bi	"	0,0020%
Sb	"	0,0030%
Fe и Sn	"	0,05% каждого
Ni	"	0,20%
Pb и S	"	0,01% каждого

Электролиты меднения

Существующие электролиты по своему составу разделяются на цианистые и кислые. Цианистые электролиты характеризуются высокой рассеивающей способностью, наличием комплекса одновалентной меди и возможностью непосредственного осаждения меди на сталь. Для кислых электролитов характерна низкая рассеивающая способность, более грубая структура осадков, наличие свободных катионов двухвалентной меди и невозможность непосредственного меднения стали. Попытки создания производственных нецианистых электролитов, в целях непосредственного меднения стали, пока не дали результатов. Поэтому виннокислый, щавелевокислый, роданистый, аммиачный и прочие электролиты еще не нашли применения на производстве.

Приводим наиболее простой состав цианистого электролита и режим работы:

медноцианистая комплексная соль $\text{NaCu}(\text{CN})_2$	40—50 г/л
цианистый натрий NaCN свободный	10—20 "
рабочая температура	20—25°
плотность тока D_k	до 1 а/дм ²
выход по току	60—70%

При работе с повышенной плотностью тока рекомендуется следующий состав электролита и режим его работы:

медноцианистая комплексная соль $\text{NaCu}(\text{CN})_2$	45—50 г/л
цианистый натрий NaCN свободный	15—20 "
едкий натрий NaOH	15—20 "
сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	40—60 "
рабочая температура	40—50°
плотность тока D_k	2 а/дм ²
выход по току	60—70%

Большим недостатком указанных электролитов следует считать пассивирование медных анодов и падение выхода по току при повышении плотности тока выше рекомендуемой.

Для получения медных покрытий высокого качества, при повышенных плотностях тока, возможно применение способа переключения полюсов, который благодаря своей простоте и эффективности может найти широкое применение при меднении в цианистых и кислых электролитах, а также при цинковании, лужении и других гальванических процессах. Сущность этого способа заключается в периодическом переключении полюсов на шинах ванны так, чтобы процесс анодной обработки омедняемых деталей не превышал в сумме 5—6% общего времени выдержки деталей в ванне. Так, например, достаточно периодически, после 1—2 мин. катодного процесса, подвергать детали анодной обработке при неизменной силе тока, в течение 3—5 сек.

В простейших случаях переключение полюсов можно осуществлять посредством перекидного рубильника на щите ванны подобно тому, как это применяется при электрообезжиривании или хромировании. При установившемся технологическом процессе переключение полюсов осуществляется автоматически, посредством реле времени.

Во время анодной обработки на поверхности деталей происходят следующие процессы:

1) частичное растворение медного покрытия, наиболее интенсивно происходящее на вершинах дендритных наростов, создающих шероховатость покрытия, вследствие чего поверхность медного слоя периодически сглаживается;

2) пузырьки водорода, находящиеся на поверхности деталей, в момент переключения полюсов срываются с поверхности покрытия, а также нейтрализуются встречным током кислорода, чем устраняется частый и мало изученный вид брака — водородная пористость покрытий;

3) под действием тока и кислорода частично устраняется насыщение водородом металла деталей и самого покрытия. Этим снижается „водородная хрупкость“ металлов, а также другой, часто встречающийся вид брака — вздутия медного слоя при полировке, происходящие вследствие скопления водорода под слоем меди, выделяющегося при разогревании деталей во время механической полировки.

Параллельно с явлениями, происходящими на катоде, при переключении полюсов устраняется и пассивирование медных анодов. При кратковременной катодной обработке пленка гидратов и

окислов меди растворяется, и аноды снова приобретают способность к работе с повышенными плотностями тока.

В целях устранения пассивирования анодов и улучшения условий осаждения при повышенных плотностях тока полезно также повышать рабочую температуру электролита и создавать механическое перемешивание. Эти мероприятия, при условии одновременного снижения концентрации свободного цианистого натрия с заменой его роданистым калием, способствуют увеличению выхода по току. Так, под руководством проф. Титова [11] разработан электролит скоростного меднения, для которого предлагается следующий состав и режим работы:

цианистая медь CuCN	120—125 г/л
цианистый натрий NaCN свободный	3,7—3 "
роданистый калий KCNS	15—17 "
едкий натрий NaOH	30—35 "
рабочая температура	75°
плотность тока	до 10 а/дм ²
выход по току	97—100%
перемешивание	механическое

Широкому промышленному применению указанного электролита препятствует высокая стоимость роданистого калия.

Ванны для меднения в цианистых электролитах выполняют из листового железа. Они не требуют внутренней футеровки, снабжены паровым змеевиком или пароводяной рубашкой и бортовой вентиляцией.

Для определения времени выдержки при меднении в цианистых электролитах следует пользоваться данными табл. 18.

Таблица 18

Скорость осаждения меди из цианистых электролитов в мк/час

Плотность тока в а/дм ²	Выход по току в %, η						
	55	60	65	70	80	90	100
0,5	7,3	7,9	8,6	9,3	10,7	12,0	13,2
1,0	14,6	15,9	17,3	18,6	21,3	24,0	26,6
2,0	29,2	31,9	34,5	37,2	42,6	48,0	53,2
3,0	44,0	47,9	51,9	56,0	63,9	72,0	80,0
4,0	58,4	63,8	69,0	74,4	85,2	96,0	106,6
5,0	73,0	79,0	86,0	93,0	107,0	120,0	132,0

Переходя к меднению в кислых электролитах, следует прежде всего отметить невозможность непосредственного меднения деталей из черных металлов в этих электролитах, вследствие того что медь, как более электроположительный металл, вытесняется железом из ее солей и выделяется на поверхности железа в виде рыхлого и неплотно связанного налета контактной меди. Поэтому при осаждении меди из кислых электролитов на сталь используются подслоем меди из цианистых электролитов толщиной 1—2 *мк* или подслоем никеля той же толщины.

Меднение в кислом электролите рекомендуется производить при следующем его составе:

медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	240—260 г/л
серная кислота H_2SO_4 химически чистая (х. ч.)	50—70 "
рабочая температура	15—50°
катодная плотность тока D_k :	
без перемешивания	2—10 а/дм ²
с перемешиванием	5—20 "
выход по току	95—98%

При работе с повышенными плотностями тока электролит следует подвергать периодической или непрерывной фильтрации. Наиболее рационально для этого употребление песчаных фильтров.

При осаждении меди из кислых электролитов можно также пользоваться борфтористоводородным электролитом, для которого можно принять следующие состав и режим работы:

фторборат $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	220—230 г/л
борная кислота H_3BO_3	15—16 "
борфтористоводородная кислота HBF_4	2—3 "
рабочая температура	70—75°
плотность тока при перемешивании	до 20 а/дм ²
кислотность pH	1,2—1,7
выход по току	99—100%

Повышение плотности тока может быть достигнуто при увеличении концентрации фторбората меди до 400—450 г/л и доведения pH до 0,6.

Для определения выдержки при меднении в кислых электролитах следует пользоваться данными табл. 19.

Составление электролитов. При составлении медных цианистых электролитов на основе цианистой меди концентрированный раствор цианистого натрия, перемешивая, приливают к цианистой меди до растворения, после чего вводят остальные компоненты. При отсутствии цианистой меди медноцианистую комплексную соль готовят исходя из основной углекислой меди или же из соли Шевреля.

Таблица 19

Скорость осаждения меди из кислых электролитов в *мк/час*

Плотность тока в <i>а/дм²</i>	Выход по току в %					
	95	96	97	98	99	100
1	12,5	12,6	12,7	12,9	13,1	13,2
2	25,0	25,2	25,4	25,8	26,2	26,5
3	37,5	37,8	38,1	38,7	39,3	39,7
4	50,0	50,4	50,8	51,6	52,4	53,0
5	62,5	63,0	63,5	64,5	65,6	66,2
10	125,0	126,0	127,0	129,0	131,2	132,5
20	250,0	252,0	254,0	258,0	262,4	265,0
30	375,0	378,0	381,0	387,0	393,6	397,5
40	500,0	504,0	508,0	516,0	524,8	530,0
50	625,0	630,0	635,0	645,0	656,0	662,5

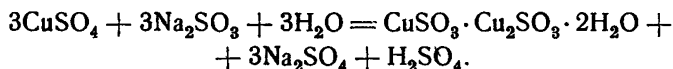
Для получения основной углекислой меди растворяют расчетное количество медного купороса при температуре 40—50° и приливают к нему раствор кальцинированной или кристаллической соды, также подогретый до 50°, до обесцвечивания раствора медного купороса и выпадения зеленоватого осадка основной углемедной соли.

После декантации осадок промывают и приливают к нему при непрерывном помешивании раствор сульфита натрия $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ для перевода меди в одновалентную, затем осадок растворяют расчетным количеством цианистого натрия NaCN , проверяют анализом и корректируют содержание свободного NaCN , после чего готовый электролит может эксплуатироваться без какой-либо дополнительной проработки.

Получение соли Шевреля, имеющей формулу



производят в соответствии с уравнением реакции:



Для получения соли Шевреля расчетные количества медного купороса и сульфита натрия растворяют отдельно, при подо-

гревании до 60—70°, после чего приливают, при перемешивании, раствор сульфита к раствору медного купороса до его обесцвечивания и выпадения кирпично-красного осадка соли Шевреля. Осадку дают отстояться 2—3 часа и после декантации и промывки растворяют цианистым натрием с прибавлением NaOH для связывания выделяющегося дициана. После этого электролит доливают до рабочего уровня, анализируют на содержание свободного NaCN и приступают к эксплуатации без дополнительной его проработки

Корректировка цианистых электролитов заключается, главным образом, в поддержании требуемой концентрации свободного цианистого натрия. При правильной эксплуатации добавки цианистой меди производят весьма редко. Остальные компоненты добавляют на основании анализа.

К основным неполадкам цианистых электролитов следует отнести, в первую очередь, сильное газовыделение на катоде, при весьма малой толщине слоя меди или отсутствии покрытия, указывающее на большой избыток свободного NaCN. Образование белой пленки на анодах указывает на недостаток свободного NaCN. При этом обычно резко падает и концентрация цианистой меди.

Образование на анодах голубой или коричневой пленки при голубоватом оттенке электролита у анодов указывает на малую площадь анодов.

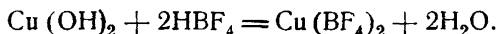
Пассивирование анодов с образованием белой рыхлой пленки на анодах и на стенках ванны указывает на большую концентрацию Na_2CO_3 , накопление которой происходит за счет разложения NaCN и насыщения NaOH углекислотой.

Соду удаляют вымораживанием в виде кристаллической белой массы.

Обезвреживание пролитых или негодных электролитов производят раствором железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, переводя ядовитые цианистые соединения в комплексы безвредных железосинеродистых солей.

При составлении борфтористоводородного медного электролита исходными веществами служат: кристаллическая борная кислота, плавиковая кислота и свежесажженный гидрат окиси меди.

Первая фаза составления электролита — получение HBF_4 — описана в п. 10, „Свинцевание“, стр. 77. Вторая фаза — растворение гидрата меди в HBF_4 происходит по уравнению:



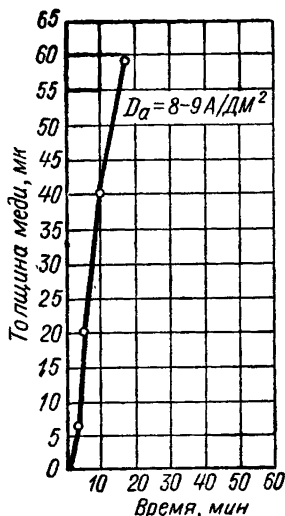
Раствор фторбората меди подкисляют до требуемой pH раствором HBF_4 ; в полученный электролит вводят раствор H_3BO_3 , способствующий устойчивости pH , и доводят до рабочего уровня, после чего электролит готов к эксплуатации.

Основными неполадками при меднении в сернокислых электролитах являются: крупнокристаллическая структура покрытий при одновременной кристаллизации медного купороса на анодах, вплоть до их пассивирования. Явление вызывается высокой концентрацией $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и устраняется разбавлением электролита водой. Покраснение покрытий, особенно на острых краях, вызывается чрезмерно высокой плотностью тока. Хрупкость покрытий и образование на них блестящих полос указывают на загрязнение электролита органическими веществами.

Недоброкачественные или использованные медные покрытия удаляют в электролите, для которого рекомендуется следующие состав и режим работы:

хромовый ангидрид	
CrO_3	300 г/л
сернокислый аммоний	
$(NH_4)_2SO_4$	100 "
рабочая температура .	15—25°
анодная плотность тока	8—10 а/д.м ²

Фиг. 20. Скорость растворения меди в хромово-аммонийном электролите.



Детали завешивают на анодные штанги. Катодами служат пластины рольного свинца. Скорость растворения меди может быть определена по диаграмме, приведенной на фиг. 20.

Частные случаи меднения

Важной и специфической областью является меднение в целях местной защиты стальных деталей от цементации. Высокое качество защиты от цементации может иметь место лишь при условии беспористости медного слоя и прочности его сцепления с основным металлом. Толщина слоя меди, надежно предохраняющая от цементации на глубину до 2 мм, колеблется в пределах 10—15 мк

Следует указать, что основные условия качества покрытия: беспористость, прочность сцепления и толщина слоя создают надежную защиту от цементации только при отсутствии агрессивных примесей в карбюризаторе. Для твердых карбюризаторов такой примесью является сера в количествах, превышающих 0,12%, а для жидких карбюризаторов при газовой цементации агрессивными примесями являются: сера, содержание которой также не должно превышать 0,12%, кислород воздуха, проникающий в печи при отсутствии избыточного давления извне, и водород, как неизбежная составная часть отходящих газов после расщепления карбюризатора.

По составу электролитов для меднения в целях местной защиты от цементации можно пользоваться тремя вариантами покрытия:

1) меднение в цианистом электролите; 2) ускоренное меднение в кислом электролите при плотности тока 5—6 а/дм² с подслоем меди толщиной 2—3 мк из цианистого электролита и 3) ускоренное меднение в кислом электролите с подслоем никеля толщиной 2—3 мк. Все три варианта способны создать доброкачественное покрытие, и выбор покрытий определяется в каждом отдельном случае конфигурацией деталей и производственными возможностями цеха.

Схема технологического процесса защитного меднения также может быть построена по трем вариантам:

1) местное меднение с предварительной изоляцией цементируемых участков, в соответствии с требованиями чертежа. Изоляцию цементируемых участков наиболее целесообразно производить парафиновым сплавом, состоящим из 70% парафина, 10% воска, 10% канифоли и 10% каменноугольного пека. Указанный сплав, разогретый до 90—100°, наносят на детали способом погружения или кистью;

2) меднение „кругом“ с последующей механической или ручной зачисткой меди на цементируемых участках;

3) меднение „кругом“ с последующей изоляцией омедняемых участков по требованиям чертежа и удалением меди с цементируемых участков электролитическим путем.

Практика заводов показала, что доброкачественную защиту дает лишь первый способ.

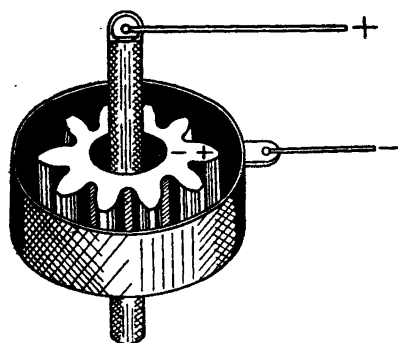
Второй способ, связанный с зачисткой меди, неизбежно приводит к снижению размеров деталей, а также дает большой процент окончательного брака по твердости, вследствие неполного удаления меди при зачистке.

Третий способ является по существу „негативным“. повторе-

нием первого способа с усложнением его введением дополнительных операций снятия меди.

В тех случаях, когда требуется защитное меднение внутренних или наружных поверхностей цилиндрических деталей, имеющих внутренние полости (например, шестерен, гильз, труб), можно пользоваться биполярным методом покрытия, не требующим изолирования цементуемых участков, но пригодным только для щелочных и цианистых электролитов.

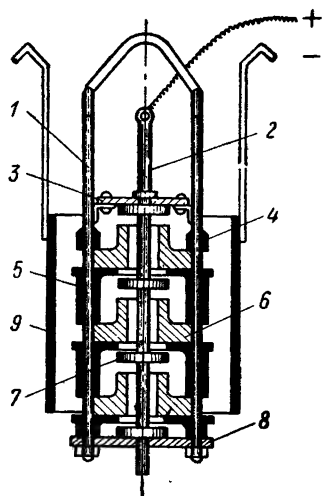
Сущность его заключается в том, что шестерни, подлежащие меднению внутри, после операций обезжиривания и декапирования погружают в цианистый электролит меднения, не



Фиг. 21 Схема включения биполярного электрода.

создавая электрического контакта с катодной штангой, но располагая их в электрическом поле между анодами и катодами так, чтобы аноды, имеющие цилиндрическую форму, помещались внутри шестерен и были центрированы по отношению

к внутренней, покрываемой поверхности. Цилиндрические катоды concentrically охватывают шестерни и находятся на точно определенном расстоянии от них. При включении тока внутренняя поверхность деталей заряжается отрицательно и, являясь катодом, покрывается слоем меди. Наружная поверхность, обращенная к катоду, заряжается положительно, выполняет функции анода и, следовательно, остается непокрытой.



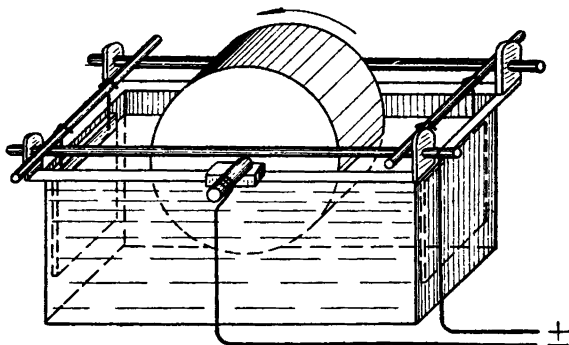
Фиг. 22. Конструкция подвески для биполярного меднения шестерен в цианистом электролите:

1 — подвеска из круглого железа; 2 — железный анод ($\varnothing$ анода равен $0,3 \varnothing$ шестерни); 3 и 8 — текстолитовые диски для крепления и центровки анода; 4 — распорные втулки железные; 5 — диск с распорными втулками; 6 — покрываемые шестерни; 7 — анодная шайба; 9 — кольцевой железный катод.

Таким образом, деталь служит биполярным электродом. Схематическое распределение полярности указано на фиг. 21. Конструкция подвесок для серийного меднения шестерен, разработанная на Кировском заводе, представлена на фиг. 22.

При перемене полюсов возможно покрытие наружных поверхностей.

Метод биполярного меднения, несмотря на его достоинства, имеет ряд недостатков. К ним относится необходимость пользоваться высокими плотностями тока, достигающими до 40 а/дм^2 ,



Фиг. 23. Схема последовательного наращивания меди на вал с большой площадью покрытия.

при напряжении мотор-генераторов в 12 в. Медные аноды при этом пассивируются и их необходимо заменять железными, что связано с частыми корректировками электролитов цианистой медью. Процесс осаждения длителен вследствие низкого выхода по току.

При наращивании меди на поверхность валов большого диаметра возможны случаи, когда мощность имеющегося мотор-генератора недостаточна для одновременного покрытия всей площади вала. Тогда применяют частичное погружение вала в электролит с медленным вращением вала и последовательным наращиванием меди на погружаемые участки, как это изображено на фиг. 23.

Дополнительная обработка медных покрытий

Для повышения коррозионной стойкости медных покрытий и придания им красивой декоративной внешности применяют оксидирование. Из химических растворов следует рекомендовать

персульфатный щелочной раствор со следующими составом и режимом работы:

едкий натрий NaOH	50 г
персульфат калия $K_2S_2O_8$	15 "
вода	1 л
рабочая температура	60—65°
выдержка	5 мин.

Детали завешивают на деревянные штанги. Подвески для оксидирования изготовляют только из меди и протравливают их в 20-процентном растворе соляной кислоты после каждого процесса. В процессе оксидирования детали необходимо покачивать.

Для электролитического оксидирования медных покрытий применяют следующий электролит и режим работы:

едкий натрий NaOH	100 г
вода	1 л
рабочая температура	80—90°
анодная плотность тока	0,5 а/дм ²
выдержка	20—30 мин.

Катодами служат стальные листы. Оксидная пленка в обоих случаях имеет густой черный цвет и подлежит протирке веревочным маслом.

Качество медных покрытий. При внешнем осмотре медные покрытия должны быть гладкими, плотными и равномерными. Наличие вздутий, дендритов, непокрытых участков, а также шелушение и осыпание покрытия не допускается. Для покрытий, не преследующих декоративных целей, а также при последующей полировке при отсутствии пористости и указанных выше внешних дефектов, допускается наличие различных оттенков.

Прочность сцепления медных покрытий проверяют путем местного натирания выбранного участка медным прутом с закругленным концом. Покрытие считается хорошим при отсутствии вздутий.

Пористость медных покрытий определяют ферроксильным раствором, имеющим следующий состав:

железосинеродистый калий $K_3Fe(CN)_6$	10 г/л
хлористый натрий NaCl	15 "
желатина	3—5 "

Указанным раствором смачивают полоски фильтровальной бумаги и накладывают их на обезжиренные участки детали.

Для деталей, покрытых с целью местной защиты от цементации, количество синих точек не должно превышать 1—2 на 1 см² поверхности.

Толщину медных покрытий определяют химическим путем, в соответствии с ГОСТ 3003—50.

12. НИКЕЛИРОВАНИЕ

Физико-химические свойства покрытия и области его применения

Никель—металл серебристо-белого цвета с удельным весом 8,9 и температурой плавления 1452°. Твердость гальванических покрытий никелем зависит от выбранного электролита и обычно колеблется в пределах 25—36 единиц H_{RC} , но при осаждении из специальных электролитов может достигать до 54—57 единиц H_{RC} . Никель обладает магнитными свойствами, которые он утрачивает при нагревании до 360°. В процессе осаждения насыщение никелевых покрытий водородом может достигать до 3 мл/г, вследствие чего покрытия имеют пониженную пластичность. Атомный вес никеля 58,69.

Валентность никеля может быть 2, 3 и 8. Нормальный потенциал никеля — 0,25 в и электрохимический эквивалент 1,095. Никель хорошо полируется и сохраняет свой блеск вследствие образования на его поверхности тончайшей пассивной пленки. Он весьма устойчив в растворах щелочей при любых концентрациях и температурах.

Растворы медного купороса осаждают на поверхности никеля налет контактной меди по уравнению:



В гальванической паре никель — железо никель, как более положительный металл, является катодом по отношению к железу и, следовательно, электрохимически не защищает железо от коррозии.

Наличие химической и термической стойкости в соединении с хорошей способностью полироваться обуславливает широкое применение никелевых покрытий в химической промышленности, для покрытия матриц и клише полиграфической промышленности, а также для покрытия медицинских инструментов. Наиболее широкое применение никелирование в комбинации с другими гальваническими покрытиями получило как защитно-декоративное покрытие. Никелирование применяется при отделке автомобиль-

ных и велосипедных деталей, оптических приборов и разнообразных предметов домашнего обихода.

Ввиду пористости никелевых покрытий, никелируемые изделия, особенно находящиеся в условиях жесткой атмосферной коррозии, обычно имеют подслои меди и дополнительное покрытие хромом. Наименьшая толщина никелевых и многослойных покрытий, в соответствии с ГОСТ 3002—45, приведена в табл. 20.

Таблица 20

Наименьшая толщина никелевых и многослойных покрытий по стали, обусловленная ГОСТ 3002—42

Условия работы	Обозначение групп покрытий	Наименьшая толщина покрытий в МК			Толщина слоя хрома в МК
		никелевых без под- слоев	многослойных: медь + + никель или никель + + медь + никель		
			суммарная толщина	толщина верхнего слоя	
Легкие	ЛС	12	15	5	1
Средние	СС	24	30	10	1
Жесткие	ЖС	36	45	15	1

Толщина каждого слоя в многослойных покрытиях указана в разделе „Меднение“, стр. 82.

Материалы и аноды

Сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Молекулярный вес 280,86. Удельный вес 2. Кристаллы зеленого цвета. Растворимость на холоде около 300 г/л; является основным компонентом никелевых электролитов. Технический сернокислый никель марки СН-1, в соответствии с ОСТ ЦМ 960—39 может содержать вредные примеси: цинка и железа не выше 0,004%, меди не выше 0,008% и азотной кислоты не более 0,002%. Хранится в деревянных бочках.

Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Молекулярный вес 238. Удельный вес 2,5. Растворимость на холоде свыше 400 г/л. ОСТ 6761/368 допускает большее содержание вредных приме-

сей, чем в серноокислом никеле. Применяется в некоторых электролитах для лучшего растворения анодов, но получаемые покрытия менее пластичны.

Серноокислый магний $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Молекулярный вес 246,5. Удельный вес 1,68. Растворимость в воде на холоде свыше 300 г/л. По ГОСТ 4523—48 содержит небольшие примеси NaCl. Применяется для повышения электропроводности никелевых электролитов в количествах до 100 г/л.

О серноокислом натрии $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и борной кислоте H_3BO_3 см. п. 10, стр. 75.

Хлористый натрий NaCl. Молекулярный вес 58,5. Удельный вес 2,1. Растворимость около 280 г/л. В соответствии с ГОСТ 153—41 вредных примесей не содержит. Применяется для улучшения растворимости никелевых анодов.

Фтористый натрий NaF. Молекулярный вес 42. Удельный вес 2,7. Растворимость на холоде около 40 г/л. Применяется для улучшения растворимости никелевых анодов, а также совместно с H_3BO_3 для повышения устойчивости pH.

Аноды никелевые. В соответствии с ГОСТ 2132—43 аноды из никеля марки Н-1 могут иметь вредные примеси: железа не свыше 0,25%, серы не более 0,02% и меди не более 0,10%. Характеристика и размеры никелевых анодов предусматриваются ГОСТ 849—41. Во время эксплуатации аноды завешивают в чехлах из плотной льняной ткани, прокипяченной в 1—2-процентном растворе серной кислоты.

Электролиты никелирования

Существующие электролиты можно разделить на электролиты общего назначения, специальные электролиты, электролиты блестящего никелирования и электролиты для осаждения черного никеля.

Электролиты общего назначения служат для получения матовых, светлых и легко полирующихся никелевых покрытий. В состав их входят; серноокислый никель в качестве основной соли, серноокислый натрий или серноокислый магний в качестве проводящей соли, борная кислота, вводимая для сохранения кислотности, и галоидные соединения натрия или калия для улучшения растворимости анодов.

Концентрация $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в этих электролитах определяет, до известной степени, устанавливаемый для них режим никелирования.

Составы и режимы работы электролитов общего назначения приведены в табл. 21.

Характеристика электролитов общего назначения

Состав и режим работы	Размерность	Порядковый номер электролита			
		1	2	3	4
Серноокислый никель	г/л	70	140	290	420
Серноокислый натрий	"	40	50	—	—
Серноокислый магний	"	—	30	50	—
Борная кислота	"	20	20	30	30
Хлористый натрий	"	5	5	5	—
Фтористый натрий	"	—	—	3	3
Рабочая температура	°C	15—25	25—35	35—45	50—60
Плотность тока	а/дм ²	0,5—1,0	0,8—2,0	2,0—4,0	5,0—10,0
Кислотность	pH	5,6—5,8	5,0—5,5	3,0—5,0	1,9—3,5
Выход по току	%	95	90—95	90	85—90

Для этих электролитов необходимо применять фильтрование (хотя бы периодическое) и перемешивание (механическое или сжатым воздухом).

Для скоростного покрытия деталей слоем никеля до 0,1 мм и выше наиболее целесообразно пользоваться специальным электролитом, для которого рекомендуется следующий состав и режим работы:

серноокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 350—400 г/л
 рабочая температура 40—50°
 плотность тока D_k :
 без перемешивания 3—5 а/дм²
 при перемешивании и непрерывном фильтровании 8—10 а/дм²
 кислотность pH 1,5—2
 выход по току 75—80%

К достоинствам этого электролита следует отнести исключительную простоту состава, устойчивость pH и высокое качество никелевых покрытий. Недостатком его является пони-

женная рассеивающая способность, позволяющая применять его лишь для покрытия деталей простой конфигурации.

Стремление к снижению затрат на полирование и потери металлического никеля, достигающие при полировании 20% от общего расхода никеля, привело к появлению и широкому распространению электролитов блестящего никелирования. Эти электролиты характеризуются введением в их состав в качестве блескообразователя дисульфонафталиновых кислот. В табл. 22 приводятся состав и режим работы двух электролитов, из которых первый пригоден для покрытия толщиной не свыше 5—8 *мк*, а второй — для слоя никеля в 15 *мк* и более.

Таблица 22

Характеристика электролитов блестящего никелирования

Состав и режим работы	Размерность	Порядковый номер электролита	
		1	2
Сернокислый никель	г/л	140—160	210
Сернокислый натрий	"	120—140	—
Сернокислый магний	"	20—25	—
Борная кислота	"	25—30	30
Хлористый натрий	"	3—5	—
Хлористый калий или натрий	"	—	3
Фтористый калий или натрий	"	—	6
Дисульфонафталиновая кислота . . .	"	2—3	3—5
Рабочая температура	°C	15—25	25—30
Плотность тока D_k	а/дм ²	0,3—0,4	2—4
Кислотность	pH	6,0—6,5	6,0—6,5
Выход по току	%	95	95
Перемешивание сжатым воздухом . .	—	Нет	Да

Блестящие никелевые покрытия, полученные из указанных электролитов, не всегда обладают равномерным блеском и часто требуют механического дополирования отдельных участков.

Характерной особенностью их является повышенная твердость, связанная, повидимому, со сложной структурой и включениями серы, а также повышенная хрупкость и склонность к отслаиванию.

Для получения защитно-декоративных покрытий черного цвета с сохранением металлического блеска применяют электролиты черного никелирования. Они характеризуются введением цинковых солей в качестве цветообразователя, считающихся вредными примесями в обычных никелевых электролитах.

При осаждении черного никеля непосредственно на сталь, прочность сцепления, пластичность и антикоррозийные свойства покрытия являются весьма низкими. Поэтому при осаждении черного никеля рекомендуется применять подслои меди или обычного матового никеля, а толщину покрытия черным никелем ограничивать величиной около 0,5 *мк*.

Из числа имеющихся составов ниже приведены два электролита, весьма различных по составу и режимам работы. Первый из них характеризуется слабой концентрацией солей и малой плотностью тока. Приводим его состав и режим работы:

двойная соль никеля $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. .	60 г/л
сернокислый цинк $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	7,5 "
роданистый натрий NaCNS или аммоний NH_4CNS . .	15 "
рабочая температура	19—20°
плотность тока D_k	0,1 а/дм ²
кислотность <i>pH</i>	5,2—5,5

Детали никелируют с выдержкой 20—30 мин. с применением никелевых и графитовых анодов.

Второй электролит, применяемый для ускоренного осаждения черного никеля с подслоем светлого никеля из этого же электролита, предложен проф. Н. П. Федотьевым [19]. Состав этого электролита и режим работы следующие:

двойная соль никеля $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. .	45 г/л
сернокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	75 "
сернокислый цинк $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40 "
роданистый аммоний $\text{NH}_4 \cdot \text{CNS}$	15 "
борная кислота H_3BO_3	25 "
рабочая температура	45—55
кислотность <i>pH</i>	4,5—5,5
аноды никелевые	

Плотность тока при осаждении светлого никеля увеличивают в течение 10—12 мин. от 0,02 до 0,2 а/дм². Осаждение черного никеля производят в течение 3—5 мин., с резким повышением плотности тока до 1,0—1,3 а/дм².

Для улучшения и сохранения блеска черного никеля детали протирают веретенным маслом или покрывают цапон-лаком.

Для определения выдержки при никелировании во всех приведенных выше электролитах следует пользоваться данными табл. 23.

Скорость осаждения никеля в *мк* в час

Плотность тока в а/д.м^2	Катодный выход по току в %					
	70	75	80	85	90	95
0,5	4,4	4,7	5,0	5,3	5,6	5,9
1,0	8,7	9,3	10,0	10,5	11,2	11,8
2,0	17,6	18,7	20,0	21,2	22,4	23,6
3,0	26,2	28,0	29,9	31,7	33,6	35,4
4,0	34,9	37,9	39,9	42,3	44,8	47,2
5,0	43,7	46,6	49,8	52,9	56,0	59,0
6,0	52,4	56,0	59,8	63,5	67,2	70,8
7,0	61,3	65,3	69,8	74,1	78,4	82,6
8,0	69,8	74,5	79,8	84,6	89,6	94,4
9,0	78,6	84,0	89,7	95,2	100,8	106,2
10,0	87,3	93,3	99,7	105,8	112,0	118,0

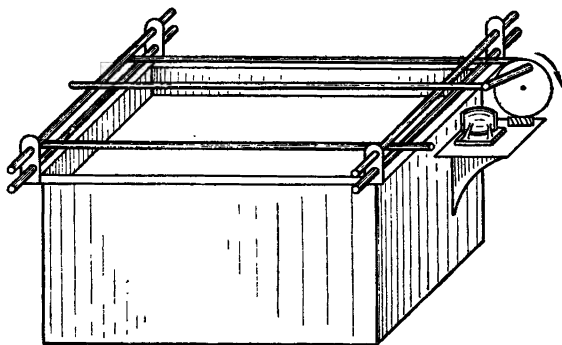
Составление никелевых электролитов. Составление никелевых электролитов не представляет никаких затруднений. Каждый из компонентов растворяют отдельно в теплой воде при перемешивании, дают раствору отстояться, после чего декантируют в ванны никелирования. Лишь приготовление блескообразователя для электролитов блестящего никелирования требует специальных указаний.

Дисульфонафталиновую кислоту готовят перед зарядкой ванн путем сульфирования нафталина серной кислотой. Для сульфирования отвешивают в фарфоровый стакан три весовые части серной кислоты удельного веса 1,84, подогревают ее до 60° и небольшими дозами (при непрерывном помешивании) прибавляют сухой нафталин, взятый в количестве одной весовой части по отношению к серной кислоте. Каждую последующую дозу нафталина вводят лишь после превращения предыдущей дозы в густую розовую массу.

Процесс введения нафталина должен быть выполнен за 35—40 мин., после чего температуру реакционной массы доводят до 160—165° в течение 15—20 мин. и при этой температуре выдерживают в течение 10 час. при непрерывном перемешива-

нии. По окончании реакции загустевшую массу разбавляют небольшим количеством воды и нейтрализуют щелочью или свежеосажденным гидратом окиси никеля. Удельный расход полученного блескообразователя составляет 1,2—1,3 кг на каждые 100 л электролита в месяц при непрерывной работе ванны никелирования. Для механизации варки блескообразователя может быть использован цеховой автомат простой конструкции, предложенный Н. Н. Линеевым [20].

После составления никелевый электролит контролируется на кислотность pH . Определение кислотности pH с высокой степенью точности производят потенциометрически; посредством



Фиг. 24. Механизм для возвратно-поступательного движения штанг и покачивания деталей.

хингидронного электрода. Менее точным, но более быстрым и простым является колориметрический способ, заключающийся в сравнении оттенка цвета электролита, отобранного в пробирку, с эталонными растворами, разность показаний pH которых составляет 0,2. Для приближенного определения можно также пользоваться раствором индикатора бромкрезолпурпура, капля которого в пробе кислого электролита дает желтое окрашивание, при рабочей величине pH — рубиново-красную окраску и в щелочном — фиолетово-синюю.

Оборудование и оснастка. Кислые никелевые электролиты требуют обязательной футеровки внутренней поверхности ванн. Наиболее целесообразно применять футеровку ванн винипластом, листовой резиной или эбонитом. Перемешивание электролита сжатым воздухом или покачивание деталей посредством специальных механизмов (фиг. 24) способствует повышению качества покрытий.

Изоляция всей поверхности подвесок, кроме контактных крючков, весьма полезна. Для этой цели используют покрытие перхлорвиниловыми лаками и гуммирование.

Корректирование никелевых электролитов заключается, прежде всего, в систематическом, повседневном поддержании установленной кислотности pH . Корректирование следует производить только 3-процентными растворами H_2SO_4 и $NaOH$, которые вводят в ванну, при непрерывном перемешивании, в количестве 0,5—1,0 мл/л для каждой дозы. После корректирования перемешивание продолжают в течение 30—40 мин. и лишь после этого производят проверку pH .

Корректирование по основным компонентам производят обычно лишь сернокислым никелем и борной кислотой, по данным анализа. Содержание сернокислого натрия всегда достаточно за счет корректировок pH растворами H_2SO_4 и $NaOH$.

Добавки блескообразователя производят, сообразуясь с внешним видом покрытий.

Неполадки при никелировании

Для электролитов никелирования характерно большое количество и разнообразие неполадок, связанных с высокой чувствительностью электролита к примесям и отклонениям от заданного режима.

К основным из них следует отнести отсутствие покрытия, отслаивание и растрескивание покрытия, высокую пористость и шероховатость слоя никеля и ненормальный цвет и оттенок никелевых покрытий.

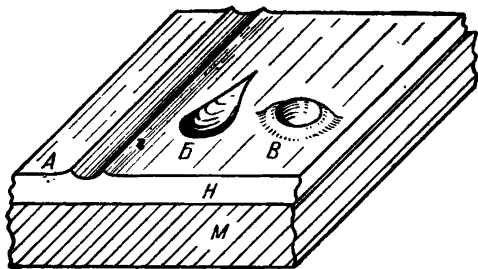
Для каждой из них может быть несколько причин. Установление и устранение причины неполадок может иметь место лишь при внимательном изучении сопутствующих им явлений. Так, отсутствие покрытия может быть при неправильном включении полюсов на шинах ванны, при низкой температуре электролита, при низком значении pH , при весьма малой плотности тока и низком напряжении, при коротком замыкании между подвеской и анодом, при плохом обезжиривании деталей и при отсутствии контакта на катодной или на анодной штангах.

Отслаивание покрытий, доброкачественных по всем показателям, может быть либо за счет плохой подготовки к покрытию, либо при перерыве тока во время никелирования.

Отслаивание никеля в виде блестящих мелких чешуек бывает при низком значении pH и высокой плотности тока, а также при низкой концентрации $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и большом количестве проводящих солей.

Продольное растрескивание покрытий с повышенным блеском указывает на высокое содержание солей железа в электролите. Удаление железа производят путем закисления электролита до значения $pH=4$, после чего подогревают его до $30-40^\circ$, вводят перекись водорода, перемешивают и затем щелочат электролит до $pH=6$. Железо выпадает на дно ванны в виде осадка $Fe(OH)_3$. После фильтрования электролит подкисляют до рабочего значения pH и продолжают работу.

Высокая пористость и шероховатость никелевых покрытий связана с наличием взвешенных в электролите механических



Фиг. 25. Типичные явления водородной пористости никелевых покрытий:

N — никель; M — основной металл; A — непрерывное скольжение пузырька; B — грушевидная пористость; B — сферическая пористость.

примесей и анодного шлама и устраняется фильтрованием и заключением анодов в чехлы из льняной ткани. Крупная водородная пористость (фиг. 25) появляется при засорении электролита органическими примесями и устраняется добавками 3-процентного раствора перекиси водорода.

Образование темносерых покрытий одновременно с появле-

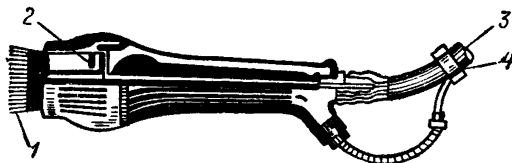
нием пленки контактной меди на отключенных анодах указывает на засорение электролита солями меди. Устраняется проработкой электролита, подкисленного до $pH=2-2,5$ при низком напряжении.

Появление черных продольных полос на покрытии может иметь место при низком значении pH , а также при загрязнении электролита солями цинка. При большом содержании цинковых солей покрытия становятся полностью черными. Для удаления цинка электролит щелочат мелом или содой до $pH=6,3$ и после отстаивания фильтруют осадок. При этой операции частично теряются и никелевые соли.

Исправление брака. При наличии местных дефектов на доброкачественном слое никеля исправление покрытий можно производить двумя путями. Найденные дефекты: царапина, вздутие, прополированный участок и другие заполировывают, обезжиривают и декапируют площадь дефектного участка и производят

местное покрытие никелем способом электронатирания. Сущность его заключается в том, что поверхность исправляемой детали соединяют с отрицательным полюсом источника тока и натирают дефектный участок специальной щеткой, непрерывно смачиваемой электролитом никелирования и соединенной с положительным полюсом.

Конструкция такой щетки представлена на фиг. 26. Рабочая часть щетки состоит из пучка резиновых нитей, закрепленного в спиральном никелевом или свинцовом аноде. Способ электронатирания пригоден и для других покрытий.



Фиг. 26. Щетка для местного покрытия способом электронатирания:

1 — щетка; 2 — спиральный анод; 3 — подвод электролита;
4 — подвод тока.

При наличии дефектных участков с большой площадью указанный выше способ нецелесообразен и исправление детали производят путем повторного покрытия. Для этой цели дефектные участки споліровывають, и деталь, после обезжиривания, завешивают в качестве анода в электролит, состоящий из технической серной кислоты с удельным весом 1,6. Рабочая температура электролита 15—25°. Анодная плотность тока 5—10 а/дм^2 . Выдержка 2—3 мин. Катодами служат свинцовые пластины.

После промывки в холодной проточной воде деталь никелируют по обычному режиму.

В том случае, если покрытие не может быть исправлено, его удаляют в том же сернокислотном электролите с выдержкой до полного растворения слоя никеля. Электролит не действует на подслои меди и на сталь.

Контроль качества никелевых покрытий, при отсутствии специальных требований, производят по следующим основным показателям: по внешнему виду, по толщине слоя и по отсутствию пор. Подробное описание приемки никелированных изделий указано в специализированных руководствах [17, 13, 18]. Контроль толщины никелевых покрытий производят в соответствии с ГОСТ 3005—50, а пористость по ГОСТ 3247—46.

13. ХРОМИРОВАНИЕ

Физико-химические свойства покрытия и области его применения

Хром — металл стального цвета с голубоватым оттенком. Наличие многих ценных физико-химических свойств обусловило хромовым покрытиям широкое применение во всех областях машиностроения. Удельный вес хрома 6,7; температура плавления 1520° , атомный вес 52. В соединениях хром шестивалентен и трехвалентен. Нормальный потенциал равен $-0,56$ в: электрохимический эквивалент $0,323$ г/а-час. Ценными физическими свойствами являются красивая декоративная внешность хрома, устойчивый блеск, не тускнеющий от времени, хорошая отражательная способность, жаростойкость и неокисляемость при высоких температурах.

В зависимости от режима осаждения хромовые покрытия изменяют свою твердость в пределах от 40 до 70 единиц R_C . Коэффициент трения хромовых покрытий ниже чем у стали, а износостойкость в несколько раз выше, особенно при использовании пористо-хромовыми покрытиями.

В электрохимическом ряду напряжений хром более электроотрицателен, чем железо, но благодаря свойству пассивироваться, хром изменяет свой потенциал, становясь более электроположительным, чем железо, и приближаясь этим к благородным металлам. Поэтому в гальванической паре хром — железо хром не защищает железо электрохимически. В связи с высокой пористостью хромовых покрытий хром защищает железо механически лишь при наличии подслоев других металлов. Благодаря образованию пассивной пленки хром нерастворим в азотной кислоте. Серная кислота медленно растворяет хром. В соляной кислоте хром растворяется достаточно хорошо. Органические кислоты, сероводород и щелочи не реагируют с хромом.

Хромовые беспористые покрытия хорошо защищают сталь от цементации. В процессе хромирования происходит насыщение поверхностного слоя стали водородом; создается так называемая „водородная хрупкость“ закаленных деталей. Поэтому для тонкостенных закаленных изделий типа пружин, вибраторов и им подобных, хромирование не применяют.

Широкое применение хромирование получило в качестве защитно-декоративного покрытия, причем в качестве подслоев используются покрытия никелем и медью. Толщина слоя хрома в этом случае находится в пределах одного микрона. Хорошая отражательная способность и длительное сохранение нетускнею-

шей зеркальной поверхности используются для покрытия рефлекторов и прочих светоотражателей. Химическая стойкость хрома используется для покрытия химической аппаратуры, предметов домашнего быта и в пищевой промышленности. Жаростойкость и износостойкость хромовых покрытий используются при покрытии хромом прессформ в стекольном производстве, а также матриц и штампов в производстве изделий из пластмасс. Толщина слоя хрома в этом случае составляет 5—8 *мк*. Велика роль хрома в повышении износостойкости мерительного и режущего инструмента. Мерительный инструмент после хромирования повышает срок своей службы в 6—8 раз по сравнению с нехромированным. Толщина слоя хрома для пробковых калибров и прочих видов мерительного инструмента определяется установленными для них допусками на износ и обычно составляет около 5—10 *мк*.

Для режущих инструментов (метчиков, разверток и сверл) толщина слоя хрома не превышает 3—4 *мк*. Для повышения износостойкости трущихся деталей, работающих в условиях недостаточной смазки, наиболее рационально применение пористого хрома [2].

Толщина слоя хрома для этой цели не превышает обычно 0,20 *мм*.

Материалы и аноды

Хромовый ангидрид CrO_3 . Молекулярный вес 100,0. Удельный вес 2,7. Растворимость в воде при 20° 625 г/л. Кристаллическая масса вишневокрасного цвета. Хранится в герметически закрытых железных барабанах. По ГОСТ 2548—49 может содержать $\text{SO}_4^{''}$ до 0,4%.

Характеристика серной кислоты указана в п. 11, стр. 83.

Свинцовые аноды из чистого свинца марки ССу2 нарезают или отливают непосредственно в цехе по требуемым размерам.

Технология хромирования

Из всех видов гальванических покрытий хромирование, по своему образу и условиям осаждения хрома, занимает особое место. Прежде всего следует отметить особенности подготовки к хромированию. Хромовый электролит, являясь сильным окислителем, разрушающе действует на многие изоляционные материалы органического происхождения. Между тем при хромировании почти всегда имеется необходимость изоляции отдельных участков, не подлежащих покрытию.

При кратковременном декоративном хромировании с толщиной хрома в 1 мк для изоляции могут быть использованы: целлулоид, эбонит, текстолит, цапон-лак, каучук. При длительном хромировании рекомендуется применять следующие изоляционные материалы: полихлорвиниловое полотно, перхлорвиниловые лаки, стеклянное полотно, фарфор, керамику и эбонит. В качестве материала для подвесок следует пользоваться железом.

Сам процесс хромирования характеризуется четырьмя основными особенностями.

Первой особенностью является чрезвычайно низкий выход по току в хромовых электролитах, составляющий в среднем около 13%.

Электрический ток расходуется, в основном, на побочные реакции и процессы, главным образом на разложение воды на водород и кислород и на выделение джоулева тепла.

Выделяясь на катодных и анодных поверхностях, газы образуют ядовитый туман, состоящий из мельчайших пузырьков хромового электролита, для удаления которого требуется вентиляция.

Адсорбируясь поверхностью деталей, водород создает „водородную хрупкость“ деталей — явление, с которым приходится бороться путем последующего прогревания деталей до 400—450°C.

Выделение джоулева тепла при электролизе обычно помогает поддержанию рабочей температуры электролита. Если же сила тока чрезмерно велика по отношению к емкости ванны, то электролит быстро перегревается: в этом случае электролит необходимо охлаждать путем подачи холодной воды в пароводяную рубашку ванны.

Второй особенностью процесса является применение при хромировании высоких катодных плотностей тока, достигающих в отдельных случаях до 80—100 а/дм².

Поэтому, даже при сравнительно небольшой площади покрытия, общая сила тока на ванну может достигать до нескольких тысяч ампер, при напряжении 10—12 в. Это требует применения больших сечений шин и подвесок, способных пропускать эту силу тока в течение нескольких часов без нагревания.

Третьей особенностью процесса является весьма низкая рассеивающая способность электролита. Вследствие этого хромирование профилированных деталей следует производить с применением фигурных анодов, повторяющих профиль покрываемых деталей и создающих этим равномерное распределение тока на поверхности детали. При хромировании внутренних поверхностей также необходимо применять внутренние аноды, отвечаю-

шие формы полостей. Их сечение обычно составляет 0,4—0,6 от поперечника полости. Для уменьшения концентрации тока на острых гранях и выступах деталей их защищают посредством проволочных экранов.

Последняя, основная особенность хромирования заключается в применении нерастворимых свинцовых анодов.

Зависимость качества хромовых покрытий от плотности тока и температуры представлена на фиг. 27.

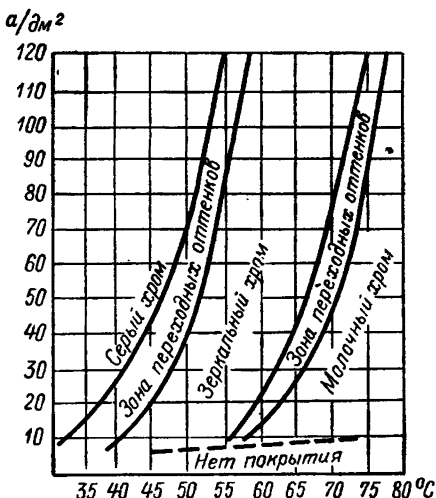
При покрытии наружных поверхностей отношение площади анодов к площади покрываемых деталей следует поддерживать равным 2:1. Так как осаждение хрома происходит за счет обеднения электролита хромовым ангидридом, то корректировку электролита производят систематически, по данным анализа.

Электролит хромирования состоит всего из двух компонентов: хромового ангидрида и серной кислоты. Концентрация их может быть весьма различна. Наиболее часто применяемые концентрации и режимы работы приведены ниже:

хромовый ангидрид CrO_3	150—250 г/л
серная кислота H_2SO_4 (х. ч.)	1,5—2,5 "
рабочая температура	60—45°
плотность тока	60—15 a/dm^2
выход по току	14—120%

В указанном интервале концентраций и режимов начальные пределы пригодны для быстрого наращивания толстых слоев хрома, а конечные применяются обычно для защитно-декоративного хромирования.

Перед хромированием следует выдерживать детали в ванне без тока в течение 1—2 мин., для того чтобы их поверхность приняла температуру электролита. Включение тока производят перекидным рубильником на щите ванны так, чтобы детали



Фиг. 27. Зависимость качества хромовых покрытий от плотности тока и температуры.

подверглись сначала (в течение 15—30 сек.) анодной обработке, а затем переключают ток на процесс непосредственного хромирования.

При хромировании деталей с рельефной поверхностью в начальный момент хромирования следует кратковременно (1,5—2 мин.) повысить плотность тока на катоде в 1,5—2 раза больше номинальной.

При пользовании указанными выше режимами покрытие хромом получается „блестящим“. Изменяя температуру электролита и плотности тока, можно изменять структуру, цвет и твердость хромовых покрытий. Так, матовые, серые покрытия получают при низких температурах, не превышающих 40—50°. При температурах, превышающих 60°, покрытия становятся менее твердыми и приобретают светлый, молочный оттенок.

При определении скорости наращивания хрома следует пользоваться данными табл. 24.

Таблица 24

Скорость наращивания хрома в $\mu\text{к}/\text{час}$

Плотность тока в $\text{а}/\text{дм}^2$	Выход по току в %			
	12	13	14	15
15	8,7	9,4	10,1	10,8
20	11,6	12,5	13,5	14,5
25	14,5	15,7	16,9	18,2
30	17,4	18,8	20,3	21,8
40	23,2	25,1	27,0	29,0
50	29,0	31,4	33,8	36,2
60	34,9	37,7	40,6	43,5
70	40,8	44,1	47,5	50,9
80	46,5	50,4	54,2	58,1
90	52,2	56,6	61,0	65,2
100	58,1	63,0	67,7	72,6

Составление электролита хромирования не требует пояснений. При введении серной кислоты следует лишь аналитически учесть содержание сульфатов в хромовом ангидриде.

Корректировка электролита заключается в систематических добавках хромового ангидрида и серной кислоты по данным анализа.

При случайном попадании избытка серной кислоты ее удаляют углекислым барием (BaCO_3). При накоплении в электролите больших количеств железа (свыше 20 г/л) электролит следует сменить.

Основные неполадки при хромировании. Отсутствие покрытия может иметь место при ошибочной перемене полюсов, при чрезмерно малой плотности тока, при ошибочно высокой концентрации серной кислоты и при попадании в электролит азотной кислоты.

Частичное непокрытие отдельных участков деталей может иметь место при недостаточной плотности тока, особенно в начальные моменты хромирования, при взаимном экранировании деталей, при образовании „водородных мешков“ в полостях деталей, а также при отсутствии покрытия вокруг отверстий. Для устранения последнего дефекта отверстия перед покрытием закрывают свинцовыми пробками.

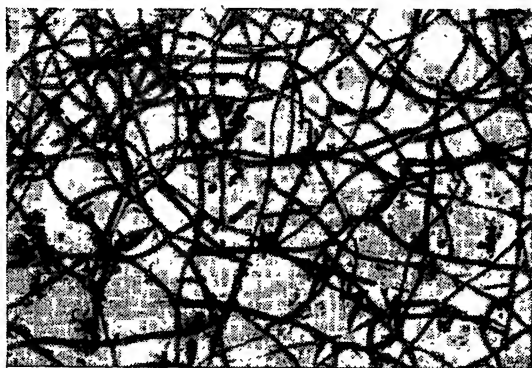
Отслаивание хрома во время хромирования или при последующем шлифовании может явиться следствием плохой подготовки к покрытию, перерыва или изменения плотности тока при хромировании, при покрытии холодных деталей, или добавлении холодной воды в электролит во время хромирования. При декоративном хромировании отслаивание хрома совместно с никелем имеет место при нарушении режима никелирования по кислотности и температуре.

Утолщения, дендриты, серый цвет и шероховатость хрома на острых гранях и выступах деталей указывают на необходимость применения проволочных экранов, защищающих эти участки.

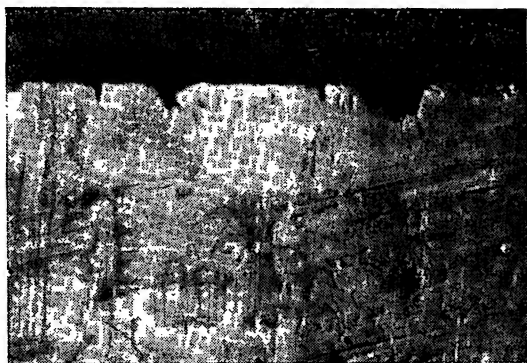
Частные случаи хромирования

Пористое хромирование. При анодном растворении слоя хрома в хромовом электролите этот процесс происходит не равномерно по всей поверхности слоя, а идет наиболее интенсивно по трещинам, образованным в слое хрома при его осаждении. В результате анодного травления поверхность хрома пересекается многочисленными каналами, глубина и количество которых зависят от режимов хромирования и анодного растворения. Внешний вид такой сетки каналов и их поперечный разрез представлены на фиг. 28 и 29.

Наличие такой сетки, пропитанной смазками, на хромированных поверхностях, работающих в условиях трения, повышает износостойкость трущихся поверхностей в 10—12 раз по сравнению с закаленной, нехромированной сталью.



Фиг. 28. Схема каналов пористого хрома. $\times 150$.



Фиг. 29. Поперечное сечение каналов пористого хрома.

Для хромирования рекомендуются следующие состав и режим работы:

хромовый ангидрид CrO_3	220—250 г/л
серная кислота H_2SO_4 (х. ч.)	1,8—2 "
рабочая температура	55—60°
катодная плотность тока	50—60 а/дм ²

Нанесение пористой сетки на слое хрома производят в электролите того же состава на аноде, при плотности тока $30\text{--}40 \text{ а/дм}^2$, температуре $35\text{--}45^\circ$ и продолжительности $6\text{--}10$ мин.

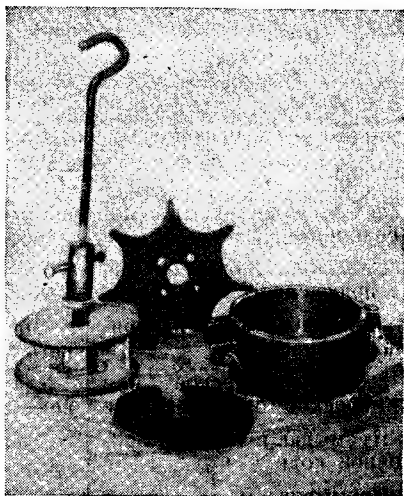
Схема технологического процесса пористого хромирования приведена в табл. 25.

Средняя толщина слоя хрома при пористом хромировании составляет около $0,1\text{--}0,12 \text{ мм}$ после шлифования. Особенно полезно применять пористое хромирование для деталей, работающих с недостаточной смазкой. Хромированию подвергают шейки валов, трущиеся детали станков. Особенно тщательно изучено пористое хромирование поршневых колец для двигателей внутреннего сгорания. На фиг. 30 показано приспособление для хромирования поршневых колец. Контроль качества пористохромовых покрытий производят путем определения степени их пористости и условной маслосъемности [2].

Для определения степени пористости на хромированную поверхность наносят несколько капель контактного раствора, состоящего из 30 мл 50-процентного раствора сернистого натрия, 20 г талька и $3\text{--}4$ капель глицерина, и насухо протирают участок резиновой пластинкой.

Лист бромосеребряной фотобумаги, предварительно размоченной в воде и отжатой от избытка влаги, накладывают на обработанный раствором участок, прижимают плотно в течение $10\text{--}15$ сек., после чего фиксируют полученный отпечаток в 30-процентном растворе гипосульфита в течение 10 мин., затем отпечаток промывают и сушат.

Степень пористости определяют, помещая отпечаток под стандартную стеклянную микрорешетку с ценой делений в 1 мм^2 . При помощи микроскопа с увеличением $\times 100$ подсчитывается



Фиг. 30. Подвеска для хромирования поршневых колец в разобранном виде.

Схема технологического процесса пористого хромирования

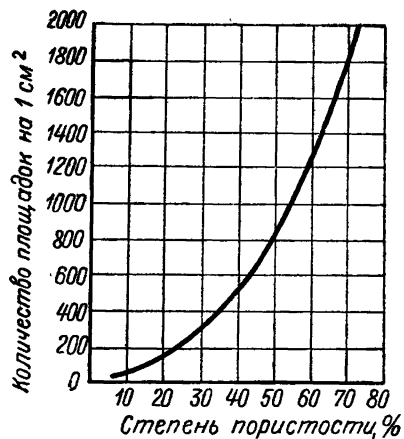
Наименование операции	Цель и значение операции	Продолжительность в мин. на условную партию 10 шт.
Контроль и приемка	Проверка состояния поверхностей, подлежащих хромированию	—
Промывка в бензине	Удаление смазочных масел	5—6
Измерение размеров деталей по хромируемым поверхностям	Установление правильности снижения размеров	8—10
Изоляция поверхностей, не подлежащих покрытию	Защита от покрытия	25—30
Монтаж деталей на приспособлениях	Обеспечение правильного режима осаждения	35—40
Электролитическое или химическое обезжиривание	Удаление жировых пленок	5—6 или 30—40
Промывка в горячей проточной воде	Удаление щелочи	2—3
Промывка в холодной проточной воде	Обеспечение полной чистоты поверхности	2—3
Анодное декапирование в хромовом электролите при $t = 55 - 60^\circ$; $D_a = 50 - 60 \text{ а/дм}^2$; время — 30—40 сек.	Удаление пленки окислов и одновременно подогрев поверхности деталей до рабочей температуры электролита	0,5—0,8
Хромирование при $t = 55 - 60^\circ$; $D_k = 50 - 60 \text{ а/дм}^2$	Получение слоя хрома заданной толщины	200—500
Промывка в холодной проточной воде	Удаление хромового электролита с деталей и приспособления	2—3
Измерение размеров хромированных поверхностей	Проверка толщины слоя хрома	8—10
Демонтаж деталей с приспособлений	Создание условий для тщательной промывки	15—20

Наименование операции	Цель и значение операции	Продолжительность в мин. на условную партию 10 шт.
Удаление изоляции	Создание условий для тщательной промывки	12—15
Промывка в холодной проточной воде	Удаление хромового электролита с нехромируемых поверхностей	2—3
Промывка в 3-процентном содовом растворе	Нейтрализация остатков электролита	2—3
Промывка в горячей проточной воде	Удаление содового раствора и ускорение сушки	2—3
Сушка сжатым воздухом	Полное удаление влаги	3—5
Контроль качества и приемка по размерам	Определение правильности покрытия по хромируемым участкам и замеры толщины слоя хрома	—
Прогревание в термостате при $t = 350—450^\circ$	Снятие напряжений; удаление водорода	120—150
Шлифовка хромового покрытия	Снятие припуска под шлифовку и получение заданных размеров	50—60
Контроль качества и приемка по размерам	Проверка размеров и состояния поверхности	—
Монтаж деталей на приспособлении	Обеспечение требуемого качества сетки	15—20
Обезжиривание венской известью	Удаление пленки жиров после шлифовки и прикосновения рук	25—30
Промывка в горячей проточной воде	Удаление извести	2—3
Анодное дехромирование в хромовом электролите $t = 35—45^\circ$; $D_a = 30—40 \text{ а/дм}^2$	Получение сетки пористого хрома	8—10

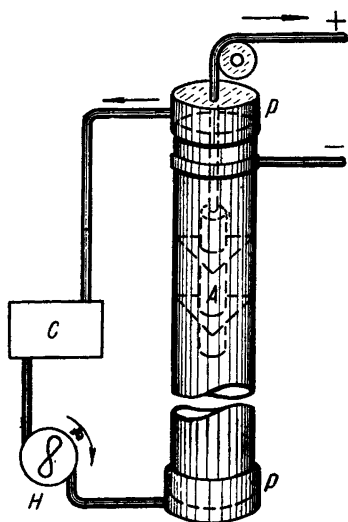
Наименование операции	Цель и значение операции	Продолжительность в мин. на условную партию 10 шт.
Промывка в холодной проточной воде	Удаление хромового электролита	2—3
Демонтаж деталей с приспособления	Создание условий хорошей промывки	8—10
Промывка в 3-процентном содовом растворе	Нейтрализация остатков электролита	2—3
Промывка в горячей проточной воде	Удаление содового раствора и ускорение сушки	2—3
Сушка в сушильном шкафу при $t = 200^\circ$	Полное удаление влаги	3—40
Контроль качества и приемка по всем показателям	Определение толщины слоя хрома, характера сетки и ее маслостойкости	—
Притирка рабочих плоскостей	Предупреждение надиров	100—150
Термообработка в масле при $t = 200^\circ$	Устранение „водородной хрупкости“. Насыщение хромовой сетки маслом	100—120
Протирка ветошью	Удаление избытка масла	5—6

количество площадок, образуемых пересечением трещин в хrome на 1 см^2 или 1 мм^2 поверхности. При помощи диаграммы, представленной на фиг. 31, можно перейти от количества площадок к степени пористости, выраженной в процентах. Применяемая степень пористости для деталей, работающих в условиях недостаточной смазки, обычно находится в пределах $50 \pm 20\%$.

Условную маслостойкость пористохромовых покрытий определяют по времени впитывания пористым хромом одной капли очищенного керосина.

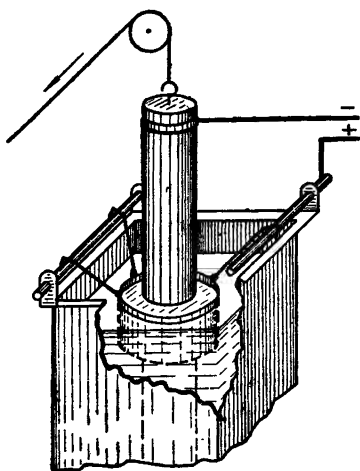


Фиг. 31. Диаграмма зависимости между количеством площадок и степенью пористости хромовых покрытий.



Фиг. 32. Схема установки с передвижным анодом для покрытия внутренних поверхностей с большой площадью покрытия:

A — передвижной анод с изоляционными распорками; *P* — уплотнительные насадки; *H* — насос; *C* — сборник электролита.



Фиг. 33. Последовательное покрытие наружной поверхности детали с большой площадью покрытия.

Для испытания намеченный участок располагают горизонтально и наносят на него пипеткой одну каплю керосина, при высоте падения капли 8—12 мм. Условная маслосъемность, при трении пористохромоновых покрытий по закаленной стали, должна быть в пределах 0,5—3,0 мин.

При хромировании, в целях восстановления размеров, часты случаи, когда мощность существующих мотор-генераторов недостаточна для покрытия всей поверхности детали одновременно. В этих случаях, например, при хромировании внутренней поверхности трубы (фиг. 32), пользуются передвижным анодом, позволяющим регулировать толщину слоя на отдельных участках в соответствии с их износом. При покрытии наружных поверхностей проще сообщить поступательное движение детали, оставляя анод неподвижным (фиг. 33).

Исправление брака. Для удаления забракованных хромоновых покрытий детали завешивают в качестве анодов в ванну с 20-процентным раствором едкого натрия и растворяют хром при плотности тока 5—10 а/дм². Катодами служат никелированные железные пластины. Подогревания раствора не требуется. Бортовая вентиляция ванны необходима.

Хром удаляют также химически путем растворения в 15—20-процентном растворе соляной кислоты.

Перед повторным хромированием деталь необходимо предварительно прогреть в термостате при температуре 150—200° в течение 1—1,5 час.

14. СЕРЕБРЕНИЕ

Физико-химические свойства покрытия и области его применения

Серебро — ковкий, пластичный металл с удельным весом 10,5 и температурой плавления 960°. Атомный вес серебра 107,88. В соединениях серебро одновалентно и имеет нормальный потенциал +0,81 в и электрохимический эквивалент 4,025 г/а-час. Легко полируется и в полированном состоянии обладает хорошей отражательной способностью. Серебро легко растворимо в азотной кислоте, слабо растворимо в серной кислоте и почти не растворимо в соляной кислоте и щелочах. Легко реагирует с сероводородом, образуя на поверхности налет черного цвета. Ввиду того, что потенциал серебра значительно электроположительнее железа, покрытие серебром не предохраняет железо от коррозии и применяется для защиты железа только при наличии подслоя меди или латуни.

Серебрение применяют для покрытия столовой посуды, отражательных устройств, для декоративного покрытия изделий художественной промышленности (иногда с последующим оксидированием) и для создания электропроводности различных электрических контактов.

По ГОСТ 2249—43 толщина серебряных покрытий в легких коррозионных условиях эксплуатации должна быть не менее 5 мк, в средних условиях не менее 10 мк и в жестких не менее 20 мк.

Материалы и аноды

Азотнокислое серебро AgNO_3 . Молекулярный вес 170. Удельный вес 4,3. Растворимость в воде при 15—25° около 600 г/л. Бесцветные кристаллы, разлагающиеся от действия света. Хранится в стеклянной таре, окрашенной черной краской. В соответствии с ГОСТ 1277—41 не содержит вредных примесей. Применяется для получения цианистой комплексной соли серебра.

Цианистый калий KCN. Молекулярный вес 65,1. Порошок белого цвета. Весьма ядовит. Хранится в герметически закрытых железных барабанах с деревянной обшивкой. Применяется для составления цианистого электролита серебрения.

Иодистый калий KI. Молекулярный вес 166,0. Удельный вес 3,11. Бесцветные кристаллы. Растворимость в воде при 20° 560 г/л. Применяется при составлении нецианистого электролита серебрения.

Аноды серебряные. В качестве анодов применяют пластинки чистого высокопробного серебра. При отсутствии серебряных анодов допустимо работать с графитовыми анодами, систематически корродируя электролит солями серебра.

Технология серебрения

Ввиду большой разницы потенциалов серебра и железа, создающей условия для контактного выделения серебра на железе, серебрение стальных деталей производят всегда с предварительным их омеднением. Для тех же целей в электролиты серебрения вводят избыток растворителей — цианистого калия, или иодистого калия.

Кроме того, для уравнивания потенциалов часто применяют предварительное амальгмирование медных деталей в слабых ртутных растворах. Так, например, для этой цели можно пользоваться раствором, состоящим из окиси ртути HgO 6—8 г/л и цианистого калия 60—70 г/л, либо раствором двуххлористой

ртути HgCl_2 6—8 г/л и хлористого аммония NH_4Cl 4—5 г/л. В простейших случаях несколько капель ртути растворяют в крепкой азотной кислоте и после разбавления пользуются этим раствором для амальгамирования. Для всех указанных растворов рабочая температура равна 15—25°, а выдержка деталей при амальгамировании колеблется в пределах 3—5 сек.

Хорошо амальгамированные детали должны иметь ровный белый цвет с голубоватым оттенком, без черных пятен и непокрытых участков. Таким образом, технологический процесс серебрения медненных деталей должен состоять из обезжиривания, промывки в горячей проточной воде, травления в азотно-кислых составах, промывки в холодной проточной воде, амальгамирования, промывки в холодной проточной воде и серебрения. Изделия, серебряные в защитно-декоративных целях, подвергают дополнительно полированию или оксидированию.

Для серебрения применяют обычно цианистые электролиты. Их состав и режимы работ весьма разнообразны. Ниже приводится характеристика одного из наиболее простых по исходным компонентам электролитов:

хлористое серебро AgCl	25—30 г/л
цианистый калий KCN	45—55 "

После растворения электролит имеет следующий состав:

комплексная соль серебра $\text{KAg}(\text{CN})_2$	35—40 г/л
цианистый калий KCN свободный	25—27 "
хлористый калий KCl	12—15 "
рабочая температура	15—25°
плотность тока D_k	0,3 а/дм ²
выход по току	99—100%

Электролит прост по составу и устойчив в эксплуатации.

При составлении электролита исходят обычно из металлического или азотнокислого серебра. Для этой цели растворяют серебро в азотной кислоте и из полученного таким образом азотнокислого серебра AgNO_3 осаждают хлористое серебро AgCl поваренной солью:



Реакцию осаждения серебра производят в темном помещении. При осаждении вводят избыток поваренной соли, дают отстояться осадку AgCl , декантируют, промывают осадок и растворяют его цианистым калием.

Корректировку электролита производят в основном цианистым калием, не опасаясь его избытка в электролите, так как выход

по току при большой концентрации свободного цианистого калия не падает и вместе с тем при хорошей растворимости серебряных анодов корректировка серебряными солями не требуется.

К неполадкам при серебрении следует отнести прежде всего шелушение или отслаивание покрытия во время процесса или при последующей полировке. Такое явление может иметь место при недоброкачественной подготовке, при передержке в растворе для амальгирования и при весьма низкой концентрации серебряных солей в электролите.

Пятнистость или темный цвет деталей, при одновременном появлении темного налета на серебряных анодах, указывает на недостаток свободного цианистого калия в электролите.

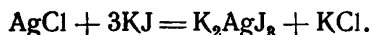
Если же появление темных пятен на деталях имеет место при наличии светлой поверхности анодов, это указывает на накопление анодного шлама, взвешенных частиц или ионов посторонних металлов в электролите.

При небольшом объеме работ серебрение можно производить в нецианистом электролите, для которого рекомендуется следующий состав и режим работы:

комплексная серебряная соль K_2AgJ_3	80—100 г/л
иодистый калий KJ	230—300 "
рабочая температура	20—25°
плотность тока D_k	0,2 а/дм ²
выход по току	98—99%

При пользовании серебряными анодами напряжение на шинах ванны находится в пределах 0,5—1,0 в. Электролит обладает высокой рассеивающей способностью, дает плотные мелкокристаллические покрытия и устойчив в эксплуатации. Профессионально вредные выделения во время электролиза отсутствуют. Широкому распространению этого электролита мешает высокая стоимость иодистого калия.

При составлении электролита исходными компонентами являются хлористое серебро и иодистый калий:



Как следует из реакции, в электролите в качестве побочного продукта реакции находится хлористый калий в количестве 10—14 г/л.

При правильной эксплуатации электролита аноды покрыты темным налетом окиси серебра, легко отделяющимся от анодов в виде паутинообразной пленки.

При избытке солей серебра и низкой концентрации иодистого калия аноды пассивируются с образованием белой пленки, а электролит начинает обедняться солями серебра до требуемого соотношения компонентов.

Корректировка электролита заключается, главным образом, в поддержании достаточно высокой концентрации иодистого калия. Хорошие результаты дает также серебрение в электролите, составленном из AgCl в количестве 5—10 г/л, $\text{K}_4\text{Fe}|\text{CN}|_6$ и Na_2CO_3 по 10—20 г/л с применением угольных анодов.

Для установления выдержки при серебрении следует пользоваться данными, приведенными в табл. 26.

Таблица 26

Скорость осаждения серебра в мк/час

Плотность тока в а/дм ²	Выход по току в %		
	98	99	100
0,2	7,5	7,6	7,7
0,3	11,2	11,3	11,5
0,4	15,0	15,1	15,3
0,5	18,7	18,8	19,1

Дополнительная обработка серебряных покрытий заключается в их полировании или оксидировании.

При оксидировании наиболее целесообразно пользоваться раствором серной печени, которую готовят путем сплавления одной весовой части серы с двумя частями поташа в течение 15—20 мин.

Полученную серовато-коричневую массу растворяют в теплой воде в количестве 20—30 г/л, подогревают раствор до температуры 60—70° и погружают в него обезжиренные изделия на 2—3 мин., или наносят раствор кисточкой на подогретые изделия.

После оксидирования изделия крацуют на латунных щетках.

Удаление забракованных серебряных покрытий производят путем анодного растворения серебра в растворе цианистого калия, концентрацией 40—50 г/л. В качестве катода следует использовать один из серебряных анодов. По использовании электролита находящееся в нем серебро может быть извлечено

соляной кислотой в вытяжном шкафу в виде AgCl , путем осторожного подкисления электролита. Ввиду высокой профессиональной опасности регенерации серебра, указанная операция должна выполняться только квалифицированными исполнителями.

15. ЗОЛОЧЕНИЕ

Физико-химические свойства покрытия и области его применения

Золото — мягкий, ковкий и пластичный металл с удельным весом 19,3 и температурой плавления 1063° . Атомный вес золота 197,2. В соединениях золото одновалентно и трехвалентно.

Одновалентное золото имеет нормальный потенциал $+1,5$ в; электрохимический эквивалент $7,37$ г/а-час. Для трехвалентного золота эти величины соответственно равны $+1,38$ в и $2,45$ г/а-час. Цвет гальванически осажденного золота зависит от примесей других металлов в электролите и может изменять оттенки от красновато-желтых до желто-зеленых. Кислоты и щелочи не действуют на золото, но смесь из трех частей соляной кислоты и одной части азотной кислоты (царская водка) растворяет золото с образованием хлорного золота $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. От действия сернистых газов золото не изменяет цвета. Благодаря высокой химической устойчивости и красивой декоративной внешности гальваническое покрытие золотом широко применяется в ювелирном деле, часовой промышленности, в производстве точных приборов, разновесов, аналитических весов и прочего лабораторного оборудования.

Толщина золотых покрытий зависит от их назначения и колеблется в пределах от 1 до 30 мк.

Материалы и аноды

Хлорное золото и гремучее золото готовят непосредственно в цехе. Способы приготовления этих солей указаны на стр. 125.

Характеристика цианистого калия приведена в п. 7, стр. 45.

Железисто-синеродистый калий (желтая кровавая соль) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Молекулярный вес 422,3. Удельный вес 1,93. Растворимость при температуре 20° 224 г/л. Кристаллы светло-желтого цвета. Применяется при составлении нецианистых электролитов золочения и серебрения.

Аноды. Для электролитов, имеющих низкую концентрацию золотых солей, обычно применяют графитовые аноды. При более высокой концентрации солей золота применяют аноды из высокопробного золота.

Электролиты золочения

Для золочения могут применяться цианистые и железисто-синеродистые электролиты.

Состав и режим работы одного из наиболее распространенных цианистых электролитов золочения приведены ниже:

комплексная соль золота $\text{KAu}(\text{CN})_2$	5—6 г/л
цианистый калий KCN свободный	8—12 „
рабочая температура	15—75°
плотность тока D_k	0,1—0,3 а/дм ²
выход по току	60—80%

В процессе золочения полезно производить механическое перемешивание электролита либо покачивание деталей.

Для железисто-синеродистого электролита можно рекомендовать следующие состав и режим работы:

золото хлорное или гремучее	4 г/л
желтая кровяная соль $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	15 „
сода кальцинированная	15 „
рабочая температура	15—25°
плотность тока	0,10—0,15 а/дм ²
выход по току	70%

Для определения выдержки при золочении можно пользоваться данными табл. 27.

Таблица 27

Скорость осаждения золота в мк/час

Плотность тока в а/дм ²	Выход по току в %			
	60	70	80	90
0,1	2,3	2,7	3,0	3,4
0,2	4,5	5,3	6,1	6,8
0,3	6,8	8,0	9,1	10,3
0,4	9,0	10,6	12,2	13,7
0,5	11,3	13,3	15,2	17,1

Приготовление электролитов. При составлении цианистого электролита исходят из высокопробного чистого золота, прокатанного в виде фольги и нарезанного на мелкие куски. Золото помещают в фарфоровую чашку и приливают к нему царскую водку (смесь трех частей соляной кислоты и одной части азотной кислоты), помешивая и подогревая раствор при 60—70° до полного растворения золота и удаления бурых паров окислов азота. Полученный раствор хлорного золота осторожно упаривают, не повышая температуру сверх 70°, до получения буро-желтой сиропообразной массы.

Упаренный раствор разбавляют горячей водой, перемешивают и приливают 25-процентный раствор аммиака до прекращения выпадения буро-желтого осадка гремучего золота, подогревая раствор до удаления избытка аммиака.

Осадок гремучего золота в сухом виде взрывоопасен. Поэтому после отстаивания осадок фильтруют, промывают и во влажном состоянии растворяют цианистым калием. После растворения электролит доводят до рабочего уровня и сдают в эксплуатацию.

Для приготовления железисто-синеродистого электролита растворяют желтую кровяную соль и кальцинированную соду, сливают вместе, кипятят и в кипящий раствор вводят свежесажненное гремучее золото, перемешивая раствор до полного растворения осадка. После растворения электролит доводят до рабочего уровня горячей дистиллированной водой и приступают к его эксплуатации.

Корректировка указанных электролитов заключается в систематических добавках по данным анализа цианистого калия в цианистый электролит и в добавках желтой кровяной соли в бесцианистый электролит.

Неполадки. Электролиты золочения весьма чувствительны к примесям других металлов. Поэтому изменение оттенков осажженного золота указывает на появление примесей других металлов в электролите или в анодах. Так, при накоплении в электролите меди свыше 0,1 г/л осажненное золото приобретает красный оттенок.

Наличие беловатых и даже зеленоватых оттенков золота указывает на примеси солей серебра. Введение никелевых солей повышает твердость покрытия, не изменяя его цвета. При малой концентрации солей золота, очень низкой температуре электролита и плотности тока ниже 0,05 а/дм² покрытия получаются бледными, светлыми. Рыхлое темное покрытие имеет место при завышенной плотности тока.

Пассивирование анодов, медленное осаждение золота и обеднение электролита солями золота указывают на низкую концентрацию свободного цианистого калия, на малую площадь анодов, а также на возможное загрязнение электролита цианистым натрием.

Удаление некачественных золотых покрытий производят путем анодного их растворения в 4—5-процентном растворе цианистого калия. Катодами служат пластинки золота.

ГЛАВА 5

ПОКРЫТИЯ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

16. ЖЕЛЕЗНЕНИЕ

Физико-химические свойства покрытия и области его применения

Гальванически осажденное железо характеризуется мелкокристаллической структурой. Твердость покрытий без термообработки колеблется в пределах от $150H_B$ до $350—400H_B$ и зависит от режима осаждения, выбранного состава электролита и входящих в него добавок. Пластичность покрытий и их способность к механической и термической обработке без осыпания и скалывания имеет место лишь для покрытий, полученных из хлористых электролитов. Удельный вес железа 7,8; температура плавления 1535° . Атомный вес железа 55,84. В соединениях железо двухвалентно и трехвалентно. Двухвалентное железо имеет нормальный потенциал — 0,44 в и электрохимический эквивалент 1,042 г/а-час.

Благодаря применению высоких плотностей тока при железнении и возможности наращивания толстых слоев железа (до 1 мм и выше), железнение применяется для восстановления размеров изношенных деталей в автотракторной промышленности. Покрытия железом могут подвергаться последующей механической обработке, хромированию и другим гальваническим покрытиям.

Материалы и аноды

Хлористое железо $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. Молекулярный вес — 198,8, удельный вес 1,93. Кристаллы зеленого цвета. Готовится непосредственно в цехе.

Соляная кислота HCl . Молекулярный вес 36,47, удельный вес 1,19. По ГОСТ 1382—42 техническая соляная кислота

может содержать примесей не более 0,4%. Хранится в стеклянных бутылках с притертой пробкой.

Аноды железные. Готовятся в цехе из малоуглеродистых марок стали типа Ст. 2 или Ст. 3.

Технология железнения

Технологический процесс железнения в целях восстановления размеров деталей состоит из следующих операций.

1. Шлифование с целью равномерности снижения размеров.

2. Изоляция участков, не подлежащих покрытию, пластиком, перхлорвиниловым лаком или другими изоляционными материалами.

3. Монтаж деталей на приспособления.

4. Анодное электрообезжиривание в щелочном электролите.

5. Промывка в горячей проточной воде.

6. Анодное травление без подогрева в 5-процентном растворе соляной кислоты, при анодной плотности тока $8-10 \text{ а/дм}^2$, в течение 2—3 мин.

7. Промывка в холодной проточной воде.

8. Железнение.

9. Демонтаж деталей с приспособлений.

10. Промывка в холодной проточной воде.

11. Промывка в 3-процентном растворе соды.

12. Промывка в горячей проточной воде.

13. Термообработка в печи для удаления водорода при температуре $350-450^\circ$, в течение 1—2 час.

14. Удаление припуска путем шлифования.

15. Хромирование или цементация и закалка.

Для железнения рекомендуется следующий состав электролита и режим работы:

хлористое железо $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500—700 г/л
соляная кислота HCl	1—3 "
рабочая температура	$95-100^\circ$
плотность тока D_k	$10-20 \text{ а/дм}^2$
выход по току	$90-95\%$

В качестве анодов применяются пластины из стали марок Ст. 2 и Ст. 3, в чехлах из стеклянной ткани. Детали после заведывания их в ванну полезно выдержать без тока в течение 1—2 мин. для прогревания поверхности деталей до рабочей температуры электролита. Затем включают детали анодно на несколько секунд и после кратковременного декапирования

начинают наращивание железа. Механическое перемешивание и фильтрация электролита улучшают структуру покрытий и позволяют применять более высокие плотности тока. Для установления рабочей плотности тока Ю. Петровым [14] предложена эмпирическая формула, выражающая зависимость плотности тока от концентрации железных солей:

$$D_k = 0,04k,$$

где D_k — плотность тока в a/dm^2 ;

k — концентрация $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ в $г/л$.

Для определения выдержки при наращивании железа следует пользоваться данными табл. 28.

Таблица 28

Скорость наращивания железа в $мк/час$

Плотность тока в a/dm^2	Выход по току в %					
	90	91	92	93	94	95
5	60,1	60,8	61,5	62,1	62,9	63,6
6	72,0	73,0	73,7	74,5	75,2	76,1
7	84,0	84,9	85,8	86,9	87,6	88,5
8	96,0	97,0	98,0	99,0	100,0	101,6
9	108,0	109,5	110,5	112,0	113,0	114,1
10	120,0	121,5	123,0	124,0	125,2	126,8
15	180,1	182,3	184,5	186,1	188,1	190,4
20	240,0	243,0	246,0	248,0	250,4	253,6

Составление электролита. Для составления электролита пользуются малоуглеродистой стружкой из стали марок Ст. 2 или Ст. 3.

Расчетное количество обезжиренной стружки растворяют в технической соляной кислоте, нейтрализуют избыток соляной кислоты добавлением стружки, декантируют раствор хлористого железа в рабочую ванну и разбавляют водой до уровня. После анализа и корректировки соляной кислотой готовый электролит, имеющий яркозеленый цвет, подогревают до рабочей температуры и приступают к его эксплуатации.

Корректировка электролита заключается в систематическом, а еще лучше — непрерывном поддержании требуемой кислотности, которая может определяться эмпирической формулой [14]:

$$N = 0,006 k + 0,3,$$

где N — кислотность по HCl в г/л;

k — концентрация $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в г/л.

Практически удельный расход соляной кислоты составляет около 0,6 — 0,7 г $\text{HCl}/\text{а-час}$.

Кроме того, при накоплении в электролите хлорного железа, что имеет место при длительных перерывах в работе, ухудшается качество покрытий и цвет электролита изменяется от яркозеленого к мутносерому.

Для восстановления хлорного железа в хлористое подкисляют электролит соляной кислотой и вводят железную стружку, продолжая ее растворение до полного удаления хлорного железа.

Основные неполадки. Растрескивание и отслаивание покрытий может иметь место при низкой температуре электролита, при покрытии холодных деталей, чрезмерно высокой плотности тока, плохой подготовке поверхности деталей и при низкой кислотности электролита.

Образование заостренных шероховатостей на покрытии при измененном цвете электролита указывает на накопление хлорного железа.

Появление черных точек на покрытых участках, переходящих в кристаллы игольчатой формы, свидетельствует о загрязнении электролита анодным шлаком. В этом случае необходимо произвести фильтрование электролита через льняную или стеклянную ткань.

Ржавый оттенок покрытия, а также его высокая твердость и хрупкость имеют место при низкой концентрации хлористого железа и непропорционально высокой плотности тока.

17. ЛАТУНИРОВАНИЕ

Физико-химические свойства покрытия и области его применения

Гальванически осажденная латунь является сложным комплексом меди и цинка, получающимся в результате совместного осаждения этих двух металлов.

Принимаемый обычно состав электролитической латуни содержит около 60—70% меди и 30—40% цинка, имеет удель-

ный вес 8,4—8,5. В цианистых электролитах латунирования медь находится в форме одновалентного комплекса, а цинк — в форме двухвалентного.

Поэтому электрохимический эквивалент латуни для указанного выше состава суммируется из электрохимических эквивалентов ее компонентов, взятых в соответствующем процентном соотношении:

$$(2,37 \cdot 0,65) + (1,22 \cdot 0,35) \cong 2.$$

Твердость латунных покрытий выше чем медных. Прочность сцепления и способность хорошо полироваться также характеризуются высокими показателями. На воздухе латунные покрытия легко окисляются и темнеют. Азотная кислота легко реагирует с латунью, серная и соляная реагируют слабее. Латунирование применяется обычно для нанесения подслоя при гальванировании и для других технических целей.

Материалы и аноды

Медь сернокислая, сульфит натрия и цианистый натрий Применяются для получения медноцианистого комплекса. Характеристика и свойства их приведены в п. 11, стр. 83.

Оксид цинка ZnO . Применяется для получения цианистого комплекса цинка. Характеристика и свойства ее указаны в п. 7, стр. 45.

Аноды латунные. Листовая катаная латунь марки Л-62 или Л-68 служит для использования в качестве анодов. Аноды нарезают в цехе по требуемым размерам. В соответствии с ГОСТ 1019—47 латунь Л-68 необходимо проверить на вредные примеси As, Sb и Pb.

Технология латунирования

До настоящего времени производственное применение имеют лишь цианистые электролиты латунирования. Ниже приведены состав и режим работы одного из производственных электролитов:

медноцианистый комплекс $NaCu(CN)_2$	40—42 г/л
цинковый цианистый комплекс $Na_2Zn(CN)_4$	16—17 "
цианистый натрий $NaCN$ свободный	15—16 "
рабочая температура	25—30°
плотность тока	0,1—0,3 а/д.м ²
выход по току	60—70%

На состав осаждаемой латуни оказывают большое влияние плотность тока и температура электролита. С повышением

плотности тока содержание меди в покрытии снижается, а с повышением рабочей температуры содержание меди в покрытии увеличивается.

Для определения выдержки при латунировании следует пользоваться данными табл. 29.

Таблица 29

Скорость осаждения латуни в $\mu\text{к}/\text{час}$

Плотность тока в $\text{а}/\text{дм}^2$	Выход по току в %			
	55	60	65	70
0,1	1,3	1,4	1,5	1,7
0,2	2,6	2,8	3,0	3,2
0,3	3,8	4,2	4,6	5,0
0,4	5,1	5,6	6,1	6,5
0,5	6,4	7,0	7,6	8,2

При составлении указанного электролита латунирования отвешивают расчетные количества медного купороса или цианистой меди, а также окиси цинка и из них готовят отдельно электролиты цианистого меднения и цинкования. При составлении медноцианистого комплекса и отсутствии цианистой меди следует сначала готовить соль Шевереля, как это указано в п. 11, стр. 87. Точно так же при составлении цинкового цианистого комплекса следует исходить из свежесосажденного гидрата окиси цинка (см. п. 7, стр. 50). Составленные растворы сливают вместе в рабочую ванну, доводят электролит до уровня, завешивают аноды и прорабатывают электролит до получения покрытий требуемого состава и оттенка. Для ускорения проработки следует, если это возможно, ввести в электролит немного старого электролита латунирования или до 0,5 $\text{мл}/\text{л}$ аммиака.

Корректировка электролита заключается в поддержании концентрации свободного цианистого натрия, а также концентрации комплексов меди и цинка по результатам анализа.

Основные неполадки электролитов латунирования. Изменение оттенков цвета латуни на отдельных деталях или различных участках одной и той же детали может быть при неравномерном распределении тока на поверхности детали, изменении температуры электролита, а также от неправильного расположения деталей в ванне по отношению к анодам.

Пассивирование анодов с отложением на них плотной нерастворимой корки имеет место при завышенной плотности тока, а также при недостаточном содержании свободного цианистого натрия в электролите.

Замедленное осаждение латуни бледного оттенка, сопровождающееся газовыделением, при наличии чистых блестящих анодов, указывает на избыток свободного цианистого натрия. Устраняется добавками медных и цинковых солей.

К вредным примесям и накоплениям в электролите следует отнести соли железа, свинца, карбонаты и анодный шлам.

Удаление недоброкачественных латунных покрытий производят химическим путем, травлением в азотной кислоте, либо электролитическим анодным растворением покрытия в хромово-аммониевом электролите (состав и режим растворения указаны в п. 11, стр. 90).

18. БРОНЗИРОВАНИЕ

Физико-химические свойства покрытий и области их применения

Получение бронзовых покрытий гальваническим путем является процессом совместного осаждения меди и олова, причем состав получаемых бронз, их цвет и оттенок, а также их физико-химические свойства изменяются в зависимости от процентного содержания в них меди и олова.

Практическое применение получили покрытия золотисто-желтого цвета, имеющие защитно-декоративное назначение и содержащие от 10 до 15% олова в осадке.

В щелочно-цианистых электролитах, применяемых для получения бронзовых покрытий, олово находится в четырехвалентной форме, а медь — в одновалентной.

Поэтому электрохимический эквивалент для бронзы указанного выше состава складывается из электрохимических эквивалентов олова и меди, взятых пропорционально их соотношению в бронзе:

$$(1,107 \cdot 0,12) + (2,37 \cdot 0,88) \cong 2,2.$$

Удельный вес такой бронзы около 8,6. При меньшем содержании олова в осажденном покрытии его цвет приобретает красноватый оттенок, а при увеличении содержания олова сверх 20% покрытие приобретает белый цвет.

Покрытие, содержащее 40% олова и 60% меди, называется белой бронзой. По своим химическим свойствам оно обладает большой коррозионной устойчивостью во многих органических

средах (в светильном газе, сероводороде), не тускнеет в атмосферных условиях. По внешнему виду покрытие сходно с серебром и обладает высокой твердостью. Электрохимический эквивалент белой бронзы 1,8, удельный вес около 8,2. Покрытие белой бронзой применяется для столовых приборов и прочих предметов домашнего обихода, требующих красивой защитно-декоративной отделки.

Технология осаждения бронзовых покрытий

Для осаждения бронзовых покрытий золотисто-желтого цвета, содержащих 10—15% олова, применяют электролит, для которого приняты следующие состав и режим работы:

станнат натрия $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	33—35 г/л
медноцианистый комплекс $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_2$	70—75 "
цианистый натрий NaCN свободный	12—15 "
едкий натрий NaOH	7—8 "
рабочая температура	65—70°
плотность тока D_k	до 2—2,5 а/дм ²
выход по току	60%

Аноды бронзовые, литые, того же состава, что и получаемое покрытие. При относительном увеличении медных солей в электролите содержание олова в покрытии снижается. Аналогично, при повышении концентрации станната покрытие обогащается оловом. Электролит допускает большие изменения плотности тока без изменения качества покрытий, но с повышением плотности тока падает выход по току.

Для покрытий, содержащих 10—15% олова, скорость осаждения приведена в табл. 30.

Таблица 30

Скорость осаждения бронзы, содержащей 10—15% олова, в *мк/час*

Плотность тока в а/дм ²	Выход по току в %			
	55	60	65	70
0,5	7,0	7,7	8,3	8,9
1,0	14,1	15,3	16,6	17,9
2,0	28,1	30,7	33,3	35,8
3,0	42,2	46,0	49,9	53,7
4,0	56,3	61,4	66,5	71,6
5,0	70,3	76,7	83,2	89,5

Составление электролита заключается в приготовлении станната натрия, так, как это указано в п. 9, стр. 69.

Также отдельно готовят комплексную цианистую соль меди по одному из способов, указанных в разделе 11, Меднение, стр. 87.

Приготовленные растворы смешивают в заданном соотношении, вводят NaCN и NaOH , доводят электролит в ванне до рабочего уровня и прорабатывают до получения покрытия требуемого состава и оттенка.

В связи с совпадением величин катодного и анодного выхода по току, соотношение концентрации оловянных и медных солей в электролите остается постоянным и корректировка электролита заключается, в основном, в поддержании заданных концентраций свободного цианистого натрия и едкого натрия по результатам анализа.

Для осаждения белой бронзы проф. В. И. Лайнером [12] рекомендуются следующие состав и режим электролита:

станнат натрия $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30—45 г/л
медноцианистый комплекс $\text{NaCu}(\text{CN})_2$	10—15 "
цианистый натрий NaCN свободный	12—15 "
едкий натрий NaOH	7—8 "
рабочая температура	65—70°
плотность тока D_k	2—3 а/дм ²
выход по току	60—65%

В качестве анодов применяют медные и стальные пластины. Применение стальных анодов связано с необходимостью нахождения оловянных солей только в четырехвалентной форме. Поэтому электролит необходимо непрерывно корректировать станнатом натрия.

19. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ГАЛЬВАНОПЛАСТИКЕ

Практическое назначение гальванопластики заключается в копировании, формовании различных деталей, изделий, имеющих высокую художественную ценность, а также изготовлении гальваническим путем предметов и покрытий, получение которых другими путями невозможно.

Область применения гальванопластики весьма велика. Гальванопластическим путем готовят сложные детали, трубы различного профиля, матрицы патефонных пластинок, наносят электропроводные схемы на деталях из пластмасс, снимают многократные копии с художественных изделий, старинных монет и медалей, готовят бюсты и статуи, металлизировать ткани, растения и насекомых.

В общем виде всякий гальванопластический процесс можно разделить на четыре последовательные стадии: 1) формование оттиска или матрицы; 2) обработка оттиска или матрицы, заключающаяся в создании электропроводного слоя на поверхности неметаллического оттиска, или разделительного слоя, если оттиск выполнен из металла; 3) гальваническое получение металлической копии; 4) отделение копии от матрицы, с последующей механической или химической отделкой копии, если в этом есть необходимость.

Изготовление оттиска или матрицы

Выбор материала для изготовления матриц зависит от конфигурации оригинала, с которого необходимо снять копию, а также от назначения копии. Для копирования деталей и изделий простой конфигурации и небольшого рельефа, особенно при условии многократного снятия копий с одной матрицы, лучше всего применять металлы. В простейших случаях для этой цели применяют сталь (например, какой-либо орнамент или барельеф гравировать на стальной плитке). Для изготовления труб в качестве основы берут круглую калиброванную сталь. Иногда в качестве основы для последующего наращивания металлов применяют алюминий с последующим механическим расслаиванием металлов или вытравливанием алюминиевой основы в щелочи. Но в большинстве случаев при копировании художественных изделий из цветных металлов применяют легкоплавкие сплавы. Наиболее употребляемые из них приведены в табл. 31.

Для получения матрицы из легкоплавкого сплава нагретый оригинал окружают бортиком из жести или из картона, затем, удалив шлаки и окислы с поверхности расплавленного сплава, наливают его на поверхность оригинала или же накладывают оригинал на поверхность сплава до его застывания.

Из неметаллических материалов и сплавов для снятия копий несложного профиля используют гипс, восковые и парафиновые композиции, стеарин и низкоплавкие пластмассы. Металлическую поверхность оригинала перед заливкой ее гипсом и прочими указанными выше материалами полезно предварительно протереть графитом или маслом. Гипс перед заливкой должен быть разжижен настолько, чтобы все мелкие детали рисунка были заполнены. Для этой цели следует также смазать предварительно всю поверхность оригинала жидким гипсом посредством войлочной кисточки.

Таблица 31

Характеристика легкоплавких сплавов

Составные части в %						Темпе- ра- тура пла- вления в °С
Висмут	Свинец	Олово	Кадмий	Ртуть	Индий	
35	35	30	—	—	—	140
52	32	16	—	—	—	95
50	25	25	—	—	—	94
50	27	13	10	—	—	70
53	15	20	12	—	—	70
50	25	12,5	12,5	—	—	60,5
47	37	—	7	10	—	62
47	32	—	6	20	—	58
36	28	—	6	30	—	48
41	22,1	10,6	8,2	—	18,1	47

Наиболее употребительные составы восковых композиций приведены в табл. 32.

Таблица 32

Составы восковых композиций

Содержание компонентов в весовых частях				
Воск натуральный	Парафин	Церезин	Графит	Скипидар
80	10	—	8	2
40	10	30	15	6
45	—	—	1	2
25	50	45	18	4

Расплавление восковых композиций производят очень медленно и на таком слабом огне, чтобы образование пузырьков газа было исключено.

Оригинал перед заливкой воска также следует немного подогреть. Охлаждение восковой матрицы следует производить возможно медленней.

Для снятия копий с глубоко профилированных изделий необходимо пользоваться упругими материалами. К таковым относятся желатина, целлулоид, резина и некоторые пластмассы. Для получения желатиновых матриц на 100 весовых частей желатины берут 200 частей воды и 30 частей глицерина. Матрицу, отлитую из желатины, сушить нельзя. Для устранения набухания формы в электролите ее дубят в 2-процентном спиртовом растворе таннина или в 10-процентном водном растворе хромпика.

Целлулоид растворяют в ацетоне и этим раствором заливают оригинал. Для целлулоидных матриц необходима воздушная сушка. Хорошие формы образует сырая резина и аналогичные ей пластмассы. Эти материалы необходимо нарезать мелкими кусочками и осторожно расплавить, после чего подогретый оригинал погружают в расплавленную массу до полного ее остывания. Оригиналы предварительно протирают графитом для предотвращения слипания.

Подготовка поверхности матриц к наращиванию металла

Перед наращиванием копий на металлические матрицы наносят разделительный слой, препятствующий прочному сращиванию металлов во время осаждения. Для этой цели можно применять 0,1-процентный раствор воска в скипидаре, иногда с добавкой 1% сероуглерода. Другим раствором может служить состав из 100 г воска, 50 г канифоли и 400 г графита, смешанных в 1 л четыреххлористого углерода. Одним из указанных растворов протирают поверхность матриц перед покрытием, не допуская местных утолщений слоя и оставления капель.

Разделительный слой образуют также путем погружения матриц в раствор сернистого натрия, или посредством обработки матрицы сероводородом. Некоторые металлы, например, хром, алюминий и олово после горячего лужения образуют естественные оксидные пленки, служащие хорошим разделительным слоем. Применение этих металлов для покрытия или изготовления матриц весьма ограничено.

Подготовка матриц из неметаллических материалов заключается в нанесении на них электропроводного слоя. Для создания электропроводного слоя существует много способов, в том числе графитирование, бронзирование, химическое восстановление металлов из их растворов, нанесение паст с солями металлов с последующим их обжигом и восстановлением (применяется только для керамики), вакуум-катодное распыление, вакуум-термическое испарение и металлизация.

Перед нанесением электропроводного слоя поверхность матриц необходимо подготовить, причем метод подготовки зависит от материала матрицы и намеченного способа создания электропроводного слоя. Так, гипсовые формы предварительно лакируют или олифируют. Стекло, фарфор, керамику протравливают в плавиковой кислоте или пескоструят для создания матовости и лучшего сцепления и осторожно обезжиривают в пламени горелки.

Перед нанесением электропроводного слоя поверхность матрицы (независимо от способа нанесения) должна быть чистой и сухой, а при нанесении слоя химическим восстановлением металлов поверхность должна полностью смачиваться этими растворами.

Графитирование является старинным и наиболее распространенным способом создания электропроводного слоя. Для повышения электропроводности графит предварительно отваривают в крепкой щелочи, затем промывают, обрабатывают крепкой соляной кислотой, промывают, обрабатывают 3—5-процентным раствором азотнокислого серебра, сушат, прокаливают в тигле и просеивают. Графит наносят волосяной кисточкой или ватой, тщательно растирая его до равномерного металлического блеска. Тем же способом наносят и бронзовые порошки. В связи со слабой электропроводностью графитовых и бронзовых порошков, подготовленные матрицы обычно окружают по нерабочим участкам металлическим кольцом, от которого к катодной штанге ванны дается отвод, а к покрываемой поверхности подводятся концы тонких медных проволочек, слегка прикасающихся к ней, как это показано на фиг. 34, б. Касание нескольких проводников к покрываемой поверхности создает одновременное образование нескольких центров затяжки поверхности металлом, постепенно расширяющихся до их слияния и образования сплошного слоя металла.

Химическое восстановление металлов практически сводится к химическому восстановлению серебра, как это делается при серебрении зеркал.

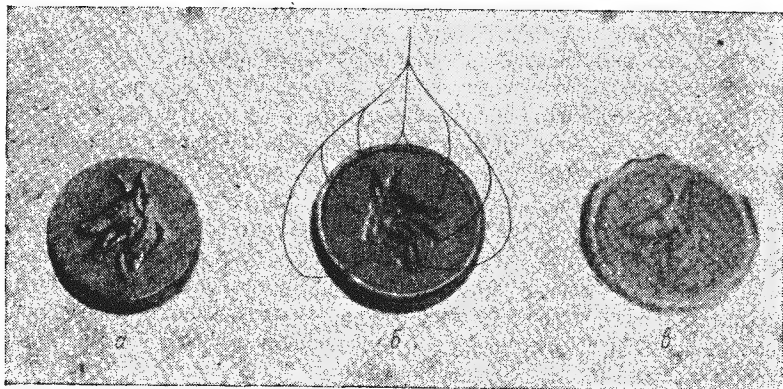
Способы восстановления меди, золота, сурьмы и никеля весьма сложны, требуют расходования дорогих и дефицитных реактивов и поэтому почти не применяются.

Для серебрения существует множество рецептов. Один из них, наиболее простой и распространенный, приведен ниже.

Хорошо обезжиренную матрицу погружают на 2—3 сек. в раствор хлористого олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с концентрацией его в 2—3 г/л, тщательно промывают в холодной воде и немед-

ленно погружают в свежеприготовленный раствор серебрения. Раствор серебрения состоит из двух составных частей, которые смешивают непосредственно перед серебрением.

Первую часть раствора составляют, растворяя 10 г азотно-кислого серебра в 100 мл дистиллированной воды и добавляя к нему по каплям концентрированный раствор аммиака до полного растворения выпадающей окиси серебра. К полученному раствору добавляют 5 г химически чистого едкого калия, растворенного в 50 мл воды. Помутнение раствора устраняется до-



Фиг. 34. Различные стадии изготовления гальваноконии:

а — оригинал (матрица); *б* — оттиск с оригинала, выполненный из пластической массы, смонтированный для покрытия медью и покрытый электропроводным слоем; *в* — гальванокония.

бавлением аммиака. Полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до 1 л и хранят в темном месте, ограничивая срок хранения несколькими сутками.

Для составления второй части раствора для серебрения 90 г сахара растворяют при нагревании в 500 мл дистиллированной воды, вводят 4 мл азотной кислоты удельного веса 1,4 и разбавляют водой до 1 л.

Раствор серебрения готовят непосредственно перед покрытием матриц путем смешивания двадцати частей первого раствора с одной частью второго.

Хорошо обезжиренные, обработанные хлористым оловом и промытые матрицы укладывают лицевой частью вверх в ванночку, заливают раствором и при покачивании выдерживают в растворе несколько минут до получения блестящего сплошного покрытия. Серебрение лучше вести при низких темпера-

турах, не превышающих 15° . Осаждение серебра при этом происходит медленнее, но покрытие получается более доброкачественное. На покрытие 1 м^2 поверхности расходуется от 0,25 до 0,5 л раствора серебрения. Серебрянные матрицы промывают в воде и монтируют для последующего наращивания меди.

Вакуум-катодное распыление металлов производят в специальных камерах, при разрежении до 0,01—0,02 мм ртутного столба, в течение 15—20 мин. при напряжении около 1500 в в силе тока в 200 ма. Из металлов для этой цели обычно применяют серебро. Толщина слоя пропорциональна времени покрытия и для последующего наращивания меди не превышает обычно 1—2 мк. Наращивание меди следует производить немедленно после распыления. Этот способ применяется в производстве патефонных пластинок.

Вакуум-термическое испарение металлов заключается в возгонке расплавленного металла в камерах с вакуумом, достигающим до 0,001 мм ртутного столба. Возгонка может производиться следующими способами: 1) нагреванием металла в тигле; 2) посредством вольфрамовой спирали; 3) электрической дугой; 4) токами высокой частоты. Процесс нагревания и испарения длится около 1 мин., после чего возгонанный металл осаждается на изделиях. Этим способом можно распылять медь, серебро, золото и другие металлы и сплавы. Толщина получаемых покрытий обычно не превышает 1—2 мк. Применение способа ограничено сложностью аппаратуры.

Нанесение паст из солей металлов на керамические изделия и детали с последующим обжигом и оплавлением металла применяются в тех случаях, когда необходима высокая прочность сцепления металла с керамикой. Для этой цели применяют соли серебра. Наиболее простой состав приведен ниже:

азотнокислое серебро AgNO_3	13,50%	по весу
уксуснокислый свинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,50%	" "
сахар	16,80%	" "
вода	67,20%	" "

Металлизация распылением, с расплавлением проволоки ацетиленом в сопле пистолета, или электричеством в аппаратах Линника и Катца, может применяться только для крупных изделий с грубой поверхностью.

Покрывтия получают шероховатые, пористые, непрочно связанные с основой и имеют толщину не менее 20—30 мк. Покрытие может быть произведено железом, медью или алюминием.

Гальваническое наращивание металла на матрицы

Наращивание производят главным образом медью из кислых электролитов. Покрытие другими металлами, например, никелем или железом, имеет очень ограниченное применение.

Перед завешиванием смонтированных матриц в ванны покрытия рекомендуется обеспечить полное смачивание их поверхности в электролите. Для этой цели матрицы погружают на несколько секунд в раствор из электролита меднения и этилового спирта, смешанных в соотношении 1:1.

Первичное покрытие матрицы по электропроводному слою называется *затяжкой* и производится в слабо кислых электролитах меднения без подогрева и перемешивания.

Так, например, *затяжку* медью производят в следующем электролите:

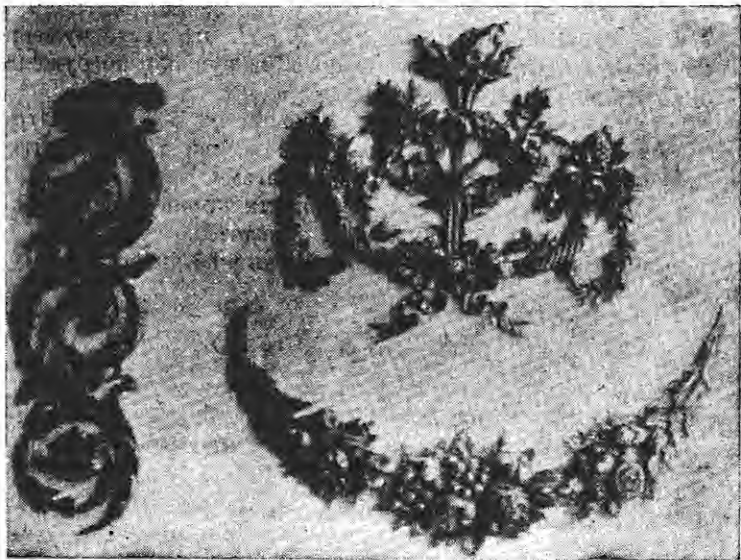
медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	140—160 г/л
серная кислота H_2SO_4	12—15 "
винный спирт	30—50 "
рабочая температура	15—25°
плотность тока D_k	до 5 а/дм ²

Изделия завешивают в ванну под током, покачивая их в момент погружения так, чтобы в углубленных участках не оставалось пузырьков воздуха. Процесс *затяжки* продолжается от 0,5 до 2 час. По достижении толщины первичного слоя 5 ÷ 15 мк матрицы выгружают и перевешивают в ванны наращивания меди. При переносе из ванны в ванну и промежуточной промывке весьма важно, чтобы разность температур в этих ваннах не превышала 2—3°. При несоблюдении этого условия может иметь место отслаивание покрытия.

Наращивание меди производят в сернокислом медном электролите, состав и режим которого приведены в п. 11, стр. 87. Плотность тока зависит от выбранного режима и при интенсивном перемешивании электролита в прикатодном слое может быть доведена до 50 а/дм². Толщина слоя меди составляет обычно не менее 1—2 мм.

Отделение копии от матрицы

Отделение копии от матрицы производят различными путями. Так, если форма матрицы это позволяет, разделение производят путем опилования или обточки краев копии до обнажения разделительного слоя. Отделение металлических копий от керамической основы происходит при погружении в горячую воду



Фиг. 35. Гальваноконии металлических архитектурных украшений.



Фиг. 36. Античные чаши. Гальваноконии.

за счет различных коэффициентов расширения. Матрицы из воска и легкоплавких сплавов выплавляют также погружением в горячую воду. Алюминиевые основы разрушают погружением изделий в горячую щелочь.

Отделенные копии тщательно очищают от остатков матриц, опиливают и для придания массивности копии заливают тыльную сторону свинцово-оловянными сплавами.

Для создания декоративной внешности копий лицевую сторону их никелируют, серебрят или золотят.

Образцы художественных гальванокопий представлены на фиг. 35 и 36.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Инструкция по чистоте рабочего места на гальваническом участке

1. Не завешивай детали в ванну на нечищенные и грязные штанги. Помни, что грязные штанги — одна из причин брака по отслаиванию покрытий.

2. Не чисти штанги над ванной, так как это ведет к браку покрытий по шероховатости и по пористости.

3. Непрерывно следи за чистотой растворов и электролитов. Помни, что следы смазочных масел, полировочных материалов, обрывки бумаги, пыль и пр., попадая в электролит, приводят к браку покрытия по вздутиям и непокрытым участкам.

4. Не касайся обезжиренных деталей голыми руками, а пользуйся для этого резиновыми перчатками. При работе без перчаток пот и жир заносятся на детали и в ванны, что приводит к браку по вздутиям и непокрытым участкам.

5. Протирай снаружи ванну мокрой тряпкой. Помни, что пыль и высохший электролит, попадая в ванны, создают шероховатость покрытий.

6. Вытирай растворы, пролитые на пол из ванн. Грязь, высохшая на полу, попадает в виде пыли в ванны и создает брак покрытий.

7. Вынимая аноды из ванны, не ставь их на пол, а пользуйся для этого специальными подставками. Всегда промывай анодные чехлы перед их надеванием.

8. Не задерживай детали на воздухе перед покрытием. Декапированные и промытые детали легко покрываются на воздухе пылью и окисляются, что приводит к браку по отслаиванию покрытий.

9. Осматривай поверхность каждой детали перед завеской в ванны и удаляй промыванием посторонние частицы с их поверхности.

10. Во время простоев ванн закрывай их чехлами или крышками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богорад Л. Я., Грилихес С. Я., Арсон Р. С., Электрохимическое полирование стали, Лениздат, 1951.
2. Богорад Л. Я., Гакман Э. Л., Пористое хромирование, Лениздат, 1950.
3. Бахвалов Г. Т., Биркган Л. Н., Лабутин В. П., Справочник гальваностега, Металлургиздат, 1948.
4. Боголепов М. А., Гальванопластика и гальваностегия, ОНТИ, 1931.
5. Беляев П. П., Гальванический способ металлизации изделий из пластических масс, ТЕХСО ИТЭИН, 1947, № 528/46.
6. Гарбер М. И., Декоративное шлифование и полирование, Машгиз, 1948.
7. Грозовский Т., Тавровская Р., Промышленное применение оставления для восстановления изношенных деталей, „Автомобиль“, 1951, № 1.
8. Дринберг А. Я., Вайнер Я. В., Дасоян М. А. и др., Справочник по защитно-декоративным покрытиям, Машгиз, 1951.
9. Короленко Н. К., Источники и регулирование тока в гальванических цехах, Госэнергоиздат, 1951.
10. Кудрявцев Н. Т., Федуркин В. В., Блестящее никелирование, Росгизместпром, 1951.
11. Лиознер Н. Д., Гальваническое меднение из цианистых электролитов при повышенных плотностях тока, Минцветмет-золото, М., 1950.
12. Лайнер В. И., Гальванотехника, Машгиз, 1950.
13. Орлова С. И., Абрамсон Д. С., Контроль электролитов и качества гальванопокрытий, Машгиз, 1950.
14. Петров Ю., Исследование качества покрытий, полученных путем оставления, „Автомобиль“, 1951, № 2.
15. Эйчис А. П., Кристаллит, Гостехиздат, Киев, 1951.
16. Ямпольский А. М., Лужение, Машгиз, 1948.
17. Ямпольский А. М., Современная технология никелирования, Лениздат, 1950.
18. Ямпольский А. М., Контроль качества в цехах защитных покрытий, Машгиз, 1952.
19. Технология осаждения черного никеля, Информационно-технический листок Ленинградского дома научно-технической пропаганды, 1951, октябрь, № 68.
20. Цеховой автомат для варки блескообразователя, Информационно-технический листок Ленинградского дома научно-технической пропаганды, 1949, июнь, № 44.
21. Карты ТЕХСО ИТЭИН, № 1629 за 1939; № 282/37; № 638/52; 639/53 за 1947, № 121/6 и 130/12 за 1948 и 553/14 за 1949.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Основные сведения о технологических величинах и оборудовании	5
1. Основные понятия о химических, электрических и электрохимических величинах	—
2. Оборудование гальванического цеха	14
Глава 2. Подготовка деталей к покрытию	21
3. Условия, определяющие качество покрытия	—
4. Механические способы подготовки поверхности	22
5. Химические и электрохимические способы подготовки поверхности	27
6. Монтаж деталей на приспособление	41
Глава 3. Защитные покрытия	44
7. Цинкование	—
8. Кадмирование	57
9. Лужение	61
10. Свинцевание	74
Глава 4. Защитно-декоративные покрытия	81
11. Меднение	—
12. Никелирование	95
13. Хромирование	106
14. Серебрение	118
15. Золочение	123
Глава 5. Покрытия различного назначения	127
16. Железнение	—
17. Латунирование	130
18. Бронзирование	133
19. Основные сведения о гальванопластике	135
П р и л о ж е н и е. Инструкция по чистоте рабочего места . . .	145
Литература	146

Технический редактор *Е. А. Длугоканская*
Корректор *Е. С. Кушля*
Обложка художника *Г. А. Гудкова*

Подписано к печати 21/VII 1952 г. М 39561
Формат бумаги $84 \times 108^{1/2}$ Печ. листов 7,58
Уч.-изд. листов 8,6. Тираж 14 000 экз. Заказ 2401
Номинал — по прейскуранту 1952 г.

1-я типография Машгиза,
Ленинград, ул. Моисеенко, 10

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
12	Табл. 2-я, 3-я графа слева	Zn^{+++}	In^{+++}	Авт.
31	8-я сверху	NO_2CO_3	Na_2CO_3	Авт.
35	Табл. 8, 1-я графа справа	для макрострук- туры	для выявления макроструктуры	Авт.
47	10-я снизу	80—10	8—10	Авт.
49	11—10-я снизу	электролита	электролиза	Авт.
58	20-я снизу	45—25°	15—25°	Авт.
59	8-я снизу	$\frac{8}{4} H_2O$	$\frac{8}{3} H_2O$	Корр.
61	13-я снизу	Sn^{--}	$Sn^{..}$	Авт.
73	4-я снизу	$NaSnO_3$	Na_2SnO_3	Авт.
86	13-я сверху	3,7—3	3,7—4	Авт.
119	13-я снизу	корродируя	корректируя	Авт.
122	9-я сверху	Na_2CO_3	Na_2CO_3	Авт.

Ямпольский. Зак. 2401.

А. М. Ямпольский

ГАЛЬВАНOTEХНИКА

М а ш г и з • 1 9 5 2